



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Vânia Patrícia Castro Teixeira Freitas

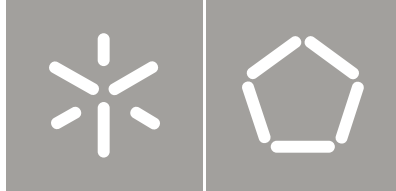
Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos
nanoestruturados para aplicação em fotónica

Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos
nanoestruturados para aplicação em fotónica

Vânia Patrícia Castro Teixeira Freitas

UMinho | 2011

Julho de 2011



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Vânia Patrícia Castro Teixeira Freitas

Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos nanoestruturados para aplicação em fotónica

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Micro/Nano Tecnologias

Trabalho efectuado sob a orientação da
Professora Doutora Graça Maria Henriques Minas
Universidade do Minho

Co-Orientador:
Professor Doutor Luís António Ferreira Martins Dias
Carlos
Universidade de Aveiro

Agradecimentos

O trabalho desenvolvido e apresentado nesta dissertação resulta da colaboração e participação de várias pessoas que durante este último ano me ajudaram a adquirir algum conhecimento científico. A todos eles deixo aqui o meu enorme agradecimento.

Em primeiro lugar agradeço à Professora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André (co-orientadora não formal) aos Professores Luís António Ferreira Martins Dias Carlos e Graça Maria Henriques Minas (orientadores formais) a disponibilidade com que me receberam, as recomendações, a forma como orientaram o trabalho desenvolvido, cordialidade e as notas de orientação.

Ao Doutor Édison Pecoraro, pela síntese dos materiais estudados, pelas medidas de perfilometria, pelos ensinamentos e apoio constante que sempre me transmitiu.

À Professora Verónica de Zea Bermudez e à Mariana Fernandes, pela realização das medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho realizadas na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro e pela discussão dos resultados obtidos, agradeço a disponibilidade.

À Doutora Patrícia Lima pelos ensinamentos, ajuda, apoio constante e amizade.

As técnicas Celeste Azevedo, Isabel Martins, Rosário Soares e Marta Ferro pelas diferentes medidas de caracterização.

Ao Engenheiro Francisco Reis pela ajuda prestada.

Aos colegas do CICECO e do Departamento de Física pela forma como me receberam, e companhia durante este último ano.

A todo o grupo do Departamento de Física, pessoal técnico e administrativo, pela disponibilidade e acolhimento.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), FEDER, COMPETE e ao projecto com a referência: PTDC/CTM/101324/2008.

Ao Vítor Pereira pela compreensão.

Por fim quero deixar o meu agradecimento aos meus pais e ao meu irmão, que mais uma vez me apoiaram e estiveram sempre comigo.

A todos o meu muito obrigado.

Resumo

O presente trabalho propõe-se caracterizar a estrutura e as propriedades de fotoluminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos denominados por tri-ureiasils t-U(5000), preparados via sol-gel.

A estrutura destes materiais é composta por cadeias ramificadas de poli(óxido de etileno), POE, com peso molecular de 5000 g.mol⁻¹, ligadas covalentemente a um esqueleto silicioso através de grupos ureia. Este híbrido base foi modificado pela adição de moléculas orgânicas, em particular feniltrietosilano (Ptes) e dimetildifenilsilano (Dmdps), com o objectivo de aumentar a capacidade de absorção de luz ultravioleta e maximizar o rendimento quântico de emissão.

A emissão nos tri-ureiasils resulta da convolução de uma componente originária nos grupos ureia com uma outra componente proveniente dos domínios siliciosos. A comparação entre os espectros de absorção, emissão e excitação dos precursores feniltrietosilano e dimetildifenilsilano com os dos híbridos baseados no t-U(5000) suportam a ocorrência de transferência de energia entre os níveis de energia dos centros orgânicos adicionados (Ptes e Dmdps) e os níveis energéticos associados à presença dos grupos ureia e domínios siliciosos.

Palavras-Chave: Nanocompósitos, Híbridos Orgânicos-Inorgânicos, Sol-Gel, Fotoluminescência

Abstract

The sol-gel derived study aimed to characterize the structure and photoluminescence properties of organic-inorganic hybrid materials so-called tri-ureiasils t-U(5000) prepared by sol-gel.

The structure of these materials is composed of branched chains of poly(oxyethylene), POE, with a molecular weight of 5000 g.mol⁻¹ covalently linked to siliceous skeleton through urea groups. The hybrid host was modified by the addition of organic molecules, in particular phenyltriethoxysilane (Ptes) and dimethyldiphenylsilane (Dmdps), with the aim of increasing the absorption of ultraviolet light and maximizing the quantum yield of emission.

The emission of the tri-ureiasils results from a convolution of an original component originated by the urea groups with a different one from the siliceous domains. The comparison between the absorption, emission and excitation spectra of the precursors with phenyltriethoxysilane and dimethyldiphenylsilane with the t-U(5000) hybrid support the occurrence of energy transfer between the energy levels of the added organic centers phenyltriethoxysilane and dimethyldiphenylsilane and those associated with the presence of urea groups and siliceous domains.

Keywords: Nanocomposites, Hybrid Organic-Inorganic, Sol-gel, Photoluminescence.

Índice Geral

1.	Introdução	1
1.1	Estado de arte e motivação.....	1
1.2	Organização da dissertação	3
1.3	Contribuição original.....	4
2.	Síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos	5
2.1	Método sol-gel	5
2.1.1	Aspectos fundamentais.....	5
2.2	Híbridos orgânicos-inorgânicos.....	9
2.3	Síntese e processamento de híbridos orgânicos-inorgânicos	10
2.3.1	Os di-ureiasils.....	10
2.3.2	Os tri-ureiasils.....	11
2.3.3	Processamento de filmes finos.....	16
3.	Estrutura local e morfologia	19
3.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	19
3.2	Ressonância magnética nuclear.....	24
3.3	Difracção de raios-X.....	28
3.4	Análise térmica - análise termogravimétrica.....	32
4.	Propriedades ópticas	33
4.1	Espectroscopia de absorção UV-VIS	33
4.2	Fotoluminescência.....	37
4.2.1	Estado estacionário	37
4.2.2	Espectroscopia de emissão resolvida no tempo.....	44
4.2.3	Quantificação da fotoluminescência	51
5.	Conclusões e perspectivas futuras	56
	Referências bibliográficas.....	58
6.	Anexo I.....	60
I-	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	60
II-	Ressonância magnética nuclear.....	61
III-	Difracção de raios-X.....	62
IV-	Análise térmica - análise termogravimétrica.....	63
V-	Espectroscopia de absorção UV-VIS	64
VI-	Fotoluminescência.....	66
VII-	Rendimento quântico.....	71
VIII-	Coordenadas de cor	73

Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema das etapas do método de sol-gel e das diferentes morfologias possíveis de se obter.....	6
Figura 2.2. Esquema da formação do híbrido orgânico-inorgânico de classe I, através da incorporação de um corante orgânico numa matriz inorgânica.....	9
Figura 2.3. Esquema da formação do híbrido orgânico-inorgânico de classe II.	10
Figura 2.4. Esquema dos híbridos orgânicos-inorgânicos di-ureiasils	10
Figura 2.5. Esquema da síntese do precursor híbrido t-UPTES (5000).	12
Figura 2.6. Fluxograma representativo da obtenção do precursor t-UPTES (5000).....	13
Figura 2.7. Processo de remoção do THF, numa evaporadora rotativa, 1) Condensador Friedrich, 2) Balão de evaporação, 3) Balão colector.....	13
Figura 2.8. Fluxograma representativo da síntese do híbrido t-U(5000).	14
Figura 2.9. Estrutura química dos alcóxidos dimetildifenilsilano e feniltrietosilano respectivamente.....	15
Figura 2.10. Fotografia dos tri-ureiasils preparados via sol-gel: a) t-U(5000), b) t-U(5000)Dmdps, c) t-U(5000)Ptes. 15	
Figura 2.11. Resultado do Deslocamento na vertical para a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps	17
Figura 3.1. Espectros de absorção na região do infravermelho à temperatura ambiente de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps. As zonas assinaladas correspondem à região de absorção da água.	19
Figura 3.2. Espectros de absorção na região do infravermelho de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps, na região da amida I e II. Os resultados obtidos (linha azul), resultados do ajuste a uma função multi-gaussiana com 8 componentes (linhas pretas) e o ajuste global (símbolo vermelho) são, também, apresentados.....	21
Figura 3.3. Espectro de RMN ²⁹ Si-MAS de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000) Dmdps, de respectivamente $r^2 = 0,98$; $0,93$ e $0,53$. Os resultados obtidos (linha azul), resultados do ajuste a uma função Gaussiana com 2 ou 3 componentes (linhas pretas) e o ajuste global (símbolo vermelho) são, também, apresentados.....	25
Figura 3.4. Espectros de RMN de ¹³ C CP/MAS de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000) Dmdps. Os gráficos inseridos mostram uma ampliação referente respectivamente às regiões 80 e 70 ppm e 20 e 15 ppm.	26
Figura 3.5. Difractogramas de raios-X de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps. O gráfico inserido mostra uma ampliação da região de baixos ângulos ($1-10^\circ$).....	28
Figura 3.6. Difractogramas de raios-X parciais ($5-30^\circ$) de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps. Os resultados do ajuste a uma função corresponde à soma de 2 Gaussianas (linhas pretas) e o ajuste global (símbolos(o)) são, também, apresentados, $r^2 > 0,99$	29
Figura 3.7. Difractogramas de raios-X parciais ($1-7^\circ$) de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps. Os resultados do ajuste a uma função gaussiana global (símbolos(o)) são apresentados, $r^2 > 0,88$	29
Figura 3.8. Curvas de ATG dos híbridos tri-ureiasils a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps).....	32
Figura 4.1. Espectros de absorção de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps.	33
Figura 4.2. Espectros de absorção de A: a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps processados como filmes finos e B: dos alcóxidos líquidos d) Ptes e e) Dmdps. A Figura inserida em A: mostra uma ampliação da região entre 240 e 280 nm.....	34

Figura 4.3. Espectros de absorção processados como filmes finos, mostrando o coeficiente de absorção de respectivamente, A) t-U(5000), B) t-U(5000)Ptes e C) t-U(5000)Dmdps.....	36
Figura 4.4. Espectros (300 K) de A: emissão e de B: excitação do t-U(5000), respectivamente, excitados a 1) 280 nm, 2) 300 nm, 3) 325 nm 4) 350 nm, 5) 365 nm e monitorados a 6) 330 nm, 7) 360nm, 8) 400nm, 9) 460 nm.....	37
Figura 4.5. Espectros (12 K) A): emissão e de B): excitação de t-U(5000), respectivamente, excitados a 1) 280 nm, 2) 300 nm, 3) 350 nm 4) 365 nm e monitorados a 5) 330 nm, 6) 360nm, 7) 400nm.....	38
Figura 4.6. Espectros de emissão (300 K) do t-U(5000) para diferentes comprimentos de onda de excitação 1) 280nm, 2) 300nm, 3) 325nm, 4) 350nm, 5) 365nm. Os resultados do ajuste a uma 1 função Gaussiana e 2 funções Gaussianas cujos ajuste (linha e símbolos) são apresentados.....	39
Figura 4.7. Espectros (300 K) de A) emissão B) excitação relativos aos comprimentos de onda 1) 280 nm, 2) 325 nm, 3) 365 nm, 4) 300 nm, 5) 360 nm e 6) 400 nm.....	41
Figura 4.8. Espectros (12 K) de A) emissão relativos aos comprimentos de onda 1) 300 nm, 2) 350 nm e 3) 365 nm e B) monitorados a 4) 330 nm, 5) 360 nm e 6) 460 nm.....	42
Figura 4.9. Espectros (300 K) de emissão do cromóforo Ptes, excitados a 365 nm.....	43
Figura 4.10. Espectros (300 K) de emissão do cromóforo Dmdps, excitados a 325 nm.	43
Figura 4.11. Espectros (12 K) de A) emissão resolvida no tempo excitada a 280 nm para o atraso de 20,00 ms e de B) emissão resolvida no tempo excitada a 365 nm do t-U(5000), para diferentes atrasos temporais de 1) 0,05 ms, 2) 5,00 ms 3) 20,00 ms e 4) 50,00 ms.....	44
Figura 4.12. Curvas de decaimento (12K) de t-U(5000), excitadas a 365 nm e monitorados respectivamente a 420 e 520 nm. A linha a cheio representa o ajuste a uma função do tipo exponencial simples, $r^2 > 0,99$	45
Figura 4.13. Curva de decaimento (300K) de t-U(5000), com excitação a 390 nm e monitorado para os diferentes comprimentos de emissão.	46
Figura 4.14. Espectros (12 K) para os híbridos para os híbridos A) t-U(5000)Ptes e B) t-U(5000)Dmdps de emissão resolvida no tempo excitados a 365 nm, para diferentes atrasos temporais 1) 0,05 ms, 2) 1,00 ms, 3) 5,00 ms, 4) 20,00ms e 5) 50,00ms.	47
Figura 4.15. Curva de decaimento (300 K) de t-U(5000)Ptes, com excitação a 390 nm e monitorado a 495 e 585 nm.....	48
Figura 4.16. Curva de decaimento (300 K) do híbrido t-U(5000)Dmdps, com excitação 390 nm e monitorado a 475 e 595 nm.....	48
Figura 4.17. Diagrama de Energia relativos à absorção e emissão relativamente ao híbrido t-U(5000)Dmdps e respectivo cromóforo.	50
Figura 4.18. Diagrama de Energia relativos à absorção e emissão relativamente ao híbrido t-U(5000)Ptes e respectivo cromóforo.	50
Figura 4.19. Diagrama de cromaticidade CIE (1931) para a emissão, à temperatura ambiente do híbrido t-U(5000). A Figura inserida mostra uma ampliação do diagrama de cromaticidade na região da emissão do híbrido.....	53
Figura 4.20. Intensidade de emissão em função do tempo de exposição para os híbridos a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps.	55
Figura 6.1. Esquema de funcionamento de espectrofotômetro de mono-feixe.....	65

Figura 6.2. Esquema de funcionamento de espectrofotômetro de duplo-feixe.....	66
Figura 6.3. Sistemas Fotoluminescentes.....	67
Figura 6.4. Esquema da montagem experimental utilizada para obter espectros de luminescência no modo estacionário na região do UV-VIS.....	68
Figura 6.5. Representação de uma lâmpada de xénon de alta pressão.....	69
Figura 6.6. Representação da configuração de um monocromador de Czerny-Turner.....	70
Figura 6.7. Porta amostra para amostras sólidas.....	70
Figura 6.8. Representação de um tubo fotomultiplicador.....	71
Figura 6.9. Diagrama de cor, definido pela CIE em 1931. Os vértices do triângulo, representam a cor da radiação de três lasers: He-Ne (633nm), Ar (514nm) e He-Cd (442nm).	75
Figura 6.10. Diagrama de cor CIE-1931, onde se esquematiza o cálculo do comprimento de onda dominante.....	76

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Espessura de t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps após a deposição num substrato de Quartzo.	18
Tabela 3.1. Atribuições dos picos de absorção (cm^{-1}) FT-IR para d-U(600), t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps. A intensidade relativa destes picos é representada como: vS: muito forte, s: forte, m: médio, w: fraca, vw: muito fraca, sh- ombro, b: larga.	23
Tabela 3.2. Resultado da desconvolução, indicando o número de onda (cm^{-1}) que corresponde ao pico de absorção e a respectiva área integrada, na zona da “Amida I” das curvas na região do infravermelho para d-U(600), t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.	24
Tabela 4.1. Resultados do processo de ajuste da energia (E_{si} e E_{NH}) e <i>fwhm</i> , da componente de emissão respectivamente associadas ao grupo de domínios siliciosos e grupo NH para o híbrido t-U(5000).	40
Tabela 4.2. Tempos de vida (12K) do híbrido t-U(5000) obtidos para diferentes comprimentos de onda de monitorização, excitados a 365 nm.	45
Tabela 4.3. Tempos de vida (300K) para o híbrido t-U(5000) obtidos para diferentes comprimentos de onda de monitorização, excitados a 390 nm.	46
Tabela 4.4. Tempos de vida (300K) obtidos para diferentes comprimentos de onda de emissão para t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps, excitados a 390 nm.	49
Tabela 4.5. Valores absolutos do Rendimento Quântico de emissão excitados com diferentes comprimentos de onda com um erro de 0,01.	52
Tabela 4.6. Coordenadas de cor (x,y) da emissão medida a 300 K a diferentes comprimentos de onda de excitação, λ_{exc} (nm), para t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.	54

1. Introdução

1.1 Estado de arte e motivação

Nas últimas duas décadas, industrialmente surgiu um esforço de miniaturização de dispositivos com vista a diminuir os custos de processamento/fabrico e o consumo energético impulsionando a investigação no sentido de procurar novos materiais processados à escala nanométrica [1, 2]. Surge, então, a necessidade de desenvolver novas estratégias de síntese para a obtenção de materiais, cuja estrutura pode ser controlada a nível nanométrico. O método sol-gel permite desenvolver tal objectivo, para além de um elevado controlo quer a nível químico quer a nível de design. Este método permite a aquisição de características particulares como [1, 2].

- Temperatura de processamento baixa, um factor importante para a miniaturização dos dispositivos e para a redução do custo de transformação;
- Precursores de elevada pureza;
- Optimização das condições de composição e de processamento, resultando em excelentes qualidades ópticas, alta transmissão e fácil controlo do índice de refração, alterando a proporção relativa dos diferentes precursores;

O método sol-gel permitiu nas últimas três décadas, o desenvolvimento do conceito de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [2], que combinam propriedades físicas e funcionais da rede inorgânica, tais como estabilidade térmica e mecânica, e a flexibilidade e facilidade de processamento das cadeias orgânicas [1-3].

São conhecidas várias aplicações deste tipo de materiais em revestimentos funcionais, aplicações biomédicas e optoelectrónica [1, 3-7].

A nível de revestimentos podemos salientar a sua função como protectores, que permite minorar fenómenos como a corrosão e a abrasão. Na indústria automóvel, por exemplo, recorre-se a materiais à base de sílica combinados com materiais poliméricos, como o policarbonato e o poli(metilmetacrilato), para promover um aumento do tempo de vida da pintura, fornecem

protecção contra factores ambientais, raios - UV e ataques químicos [4, 8-12]. A nível decorativo são passíveis de ser utilizados em vidros para embalagens, placas de vidro para mobiliário, aplicações sanitárias, vidros para arquitectura e construção civil [4, 13].

Tian *et al.* reportaram a síntese e a caracterização de materiais biocompatíveis à base de trietoxissilano e poli(ϵ -caprolactona) com potenciais aplicações em implantes ósseos [5, 14]. Em aplicações biomédicas os híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser utilizados no fabrico de próteses e no restauro, graças às suas propriedades (elevada dureza, elasticidade e expansão térmica). Estes materiais são facilmente utilizados pelos médicos dentistas, pois quando sujeitos a luz azul podem endurecer facilmente, para além de não apresentarem toxicidade [6, 15-17].

Devido a apresentarem uma constante dieléctrica elevada os híbridos orgânicos-inorgânicos, podem ser utilizados em aplicações fotocrómicas, em sensores químicos, em fibras ópticas e em guias de ondas para óptica integrada [18-20]. E particular os híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em siloxano são vantajosos para a concepção de materiais ópticos e aplicações fotónicas. Podem ser também utilizados em dispositivos baseados em guias de onda na região espectral (VIS-NIR), bem como em revestimentos activos e bioanalíticos, sensores e actuadores biomédicos [1, 2, 21].

Particularizemos o caso das aplicações associadas à emissão de luz branca, na emissão sem adição de centros metálicos, para iluminação de estado sólido. Neste âmbito, é necessário desenvolver materiais com alto rendimento quântico, ($> 50\%$), elevado brilho, estabilidade sobre irradiação e capacidade de excitação por fontes de luz económicas, nomeadamente díodos emissores de luz (LEDs) comerciais, que emitem nas regiões do UV e azul [7].

De entre os vários tipos de híbridos orgânicos-inorgânicos seleccionam-se o conjunto de redes híbridas orgânicas-inorgânicas com esqueleto silicioso funcionalizadas pelo grupo amina e denominadas por mono-ureiasils [22, 23] e di-ureiasils [10, 22]. Os mono-ureiasils possuem uma cadeia linear em que os componentes orgânico e inorgânico se ligam apenas numa extremidade do polímero, enquanto que os di-ureiasils a parte inorgânica liga-se à parte orgânica pelas duas extremidades do polímero. Estes materiais são emissores eficientes de luz branca à temperatura ambiente apresentando um rendimento quântico máximo de $0,10 \pm 0,01$ [24]. A emissão é devida a recombinações electrão/lacuna que ocorrem nos grupos ureia e em defeitos de oxigénio presentes nos domínios siliciosos [25-27].

Neste trabalho, vamos estudar novos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos de estrutura tri-ramificada, funcionalizados pelo grupo amina e processados sob a forma de

monólitos e filmes depositados em substratos vítreos pela técnica de rotação do substrato, ("spin coating"). Estes materiais são constituídos por um esqueleto silicioso ligado covalentemente a oxietilénicos, (OCH₂CH₂), através do grupo ureia (-NH(C=O)NH-).

Com o objectivo de aumentar a capacidade de absorção dos tri-ureiasils t-U(5000), foram adicionados os cromóforos feniltrietosilano e dimetildifenilsilano, designados respectivamente por Ptes e Dmdps.

1.2 Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos.

Neste capítulo é abordado o estado de arte de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos para aplicações ópticas, apresentando uma descrição relativa à organização desta dissertação, mencionando-se finalmente a contribuição original desenvolvida.

O segundo capítulo aborda o método sol-gel referindo-se aos aspectos fundamentais e à descrição do processamento de síntese dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos tri-ureiasils, não dopados e modificados pela adição de cromóforos orgânicos.

O terceiro capítulo descreve a estrutura local e a morfologia dos híbridos orgânicos-inorgânicos, através das técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância magnética nuclear de estado sólido dos núcleos de ²⁹Si e ¹³C, difracção de raios-X e análise termogravimétrica.

No quarto capítulo apresentam-se as propriedades ópticas, recorrendo-se à espectroscopia de absorção UV-VIS, espectroscopia de fotoluminescência (modo estacionário, resolvido no tempo e curvas de decaimento da emissão), rendimento quântico absoluto de emissão, medidas fotométricas (coordenadas de cor de emissão) e à análise da estabilidade da emissão sob irradiação UV contínua.

O quinto capítulo apresenta as conclusões, assim como algumas sugestões que perspectivam trabalhos futuros.

O anexo I descreve as técnicas e as condições experimentais utilizadas na caracterização dos materiais híbridos abordados.

1.3 Contribuição original

Esta dissertação apresenta as seguintes contribuições originais, na área de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos emissores de luz branca:

1. Síntese e caracterização da estrutura local e da fotoluminescência de materiais híbridos totalmente inovadores funcionalizados pelo grupo ureia e designados por tri-ureiasils, processados sob a forma de monólitos e filmes finos;
2. Síntese e caracterização da estrutura local e da fotoluminescência de novos materiais híbridos funcionalizados pelo grupo ureia e modificados pela adição dos cromóforos Ptes e Dmdps, processados na forma de monólitos e filmes finos;
3. Estudo da influência da adição de cromóforos no rendimento quântico e na cromaticidade da emissão destes híbridos.

2. Síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos

2.1 Método sol-gel

2.1.1 Aspectos fundamentais

O método sol-gel apresenta um conjunto de características particulares nomeadamente, baixas temperaturas de processamento, homogeneidade e elevada pureza dos precursores, possibilidade de optimização da composição dos materiais e das suas condições de processamento, maximizando-se as propriedades térmicas, mecânicas e ópticas, capacidade de se moldarem os materiais sob a forma de monólitos, filmes finos ou ainda fibras [1, 2].

Uma grande vantagem deste método reside no facto de, cada uma das etapas poder ser quimicamente controlada no sentido de se sintonizarem as propriedades finais dos materiais [28].

Este método baseia-se na construção de uma rede sólida a partir de uma suspensão coloidal (precursor), que pode gerar redes baseadas em partículas coloidais ou cadeias poliméricas. O termo sol refere-se a uma suspensão de partículas pequenas com dimensões entre 1-200 nm, onde ocorre dispersão destas partículas em fase líquida. O termo gel diz respeito à polimerização das partículas que formam uma rede rígida. A passagem do sol para o gel corresponde a um aumento da viscosidade e ocorre no denominado *ponto de gelificação*. A gelificação pode ocorrer após o sol ser vazado num molde, permitindo obter a forma desejada. Se a dimensão do gel for superior a um milímetro, chamamos à amostra monólito; se a gelificação tiver lugar por rápida evaporação do solvente, obter-se-ão filmes ou fibras [3, 28, 29].

Um esquema genérico das etapas envolvidas no processo sol-gel e das diferentes morfologias possíveis é apresentado na Figura 2.1.

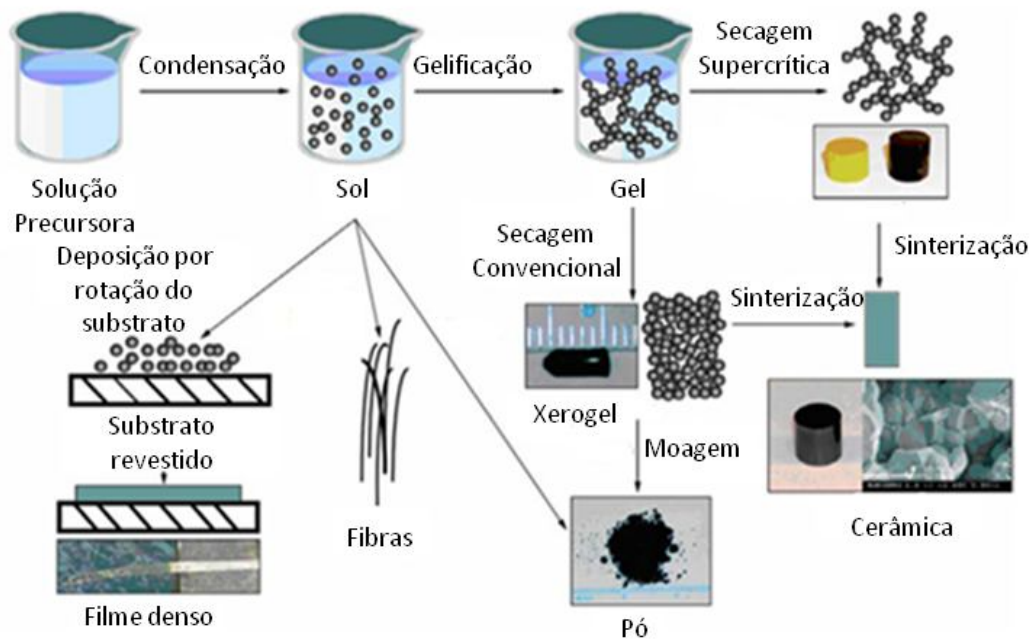


Figura 2.1. Esquema das etapas do método de sol-gel e das diferentes morfologias possíveis de se obter.

Após a gelificação, o gel passa ainda pelas etapas de envelhecimento, secagem e densificação.

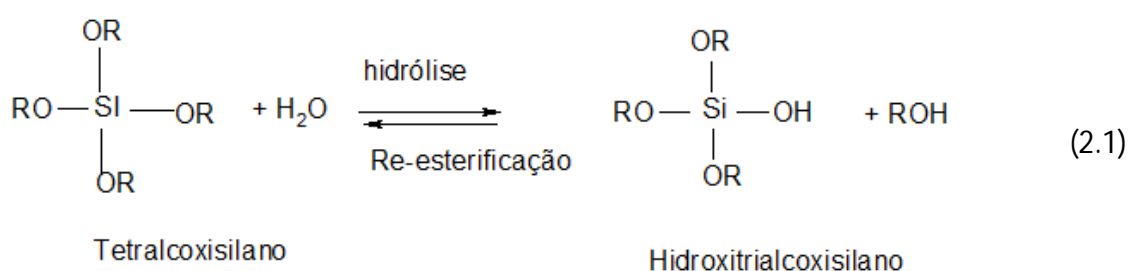
O envelhecimento é uma etapa que provoca uma alteração na estrutura e nas propriedades do gel. Nesta etapa as reacções de policondensação prosseguem durante um período que pode ir entre algumas horas até alguns dias. O envelhecimento provoca na maioria das vezes uma diminuição do volume inicial do gel que depende da concentração inicial dos solventes. Se o gel é colocado num autoclave, onde é seco em condições supercríticas, os fenómenos de tensão capilar são minimizados, bem como a diminuição do volume e neste caso o gel final denomina-se aerogel. Caso o gel seja submetido a condições de secagem convencional, normalmente efectuadas em estufa, ao gel resultante chamamos de xerogel. Caso seja necessário o processo de densificação recorre-se à utilização de fornos de alta temperatura.

Esta etapa pode envolver reacções adicionais de condensação, precipitação, dissolução do material e transformações de fase.

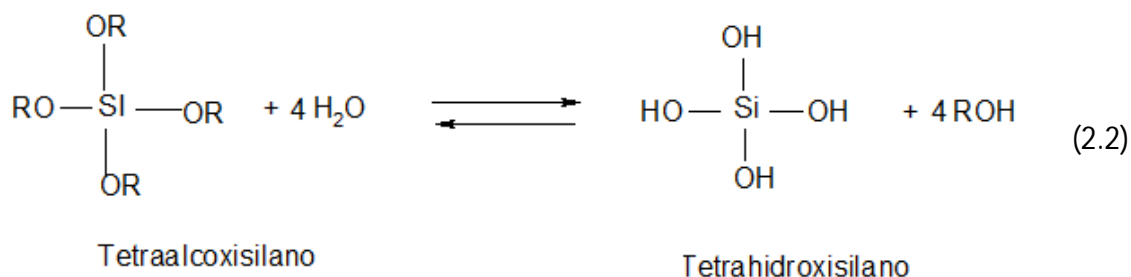
A transformação do sol num gel ocorre via reacções de hidrólise e condensação.

Reacções de hidrólise e condensação

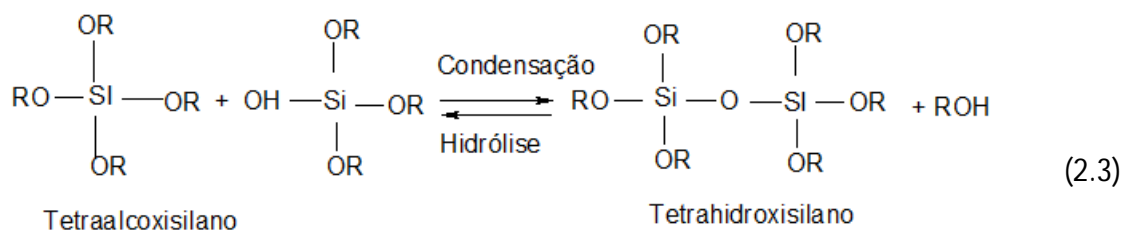
Devido à sua elevada reactividade com a água, os alcóxidos metálicos, em particular os tetraetoxisilanos, são os precursores mais utilizados no método sol-gel. Cada grupo alcóxilo (OR) do precursor é substituído por um grupo silanol instável (Si-OH), formando-se um álcool em paralelo, devido ao ataque nucleofílico do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo da água (hidrólise). Dependendo da quantidade de água e de catalisador adicionados, a hidrólise pode conduzir a espécies parcialmente hidrolisadas, $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$ (onde R representa o grupo alquilo), de acordo com a equação (2.1) [28, 30, 31].



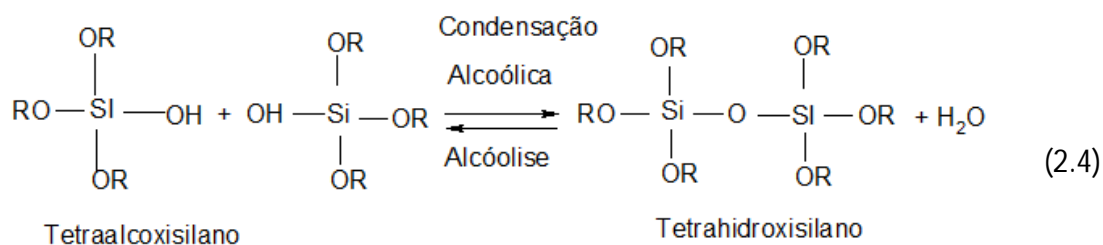
Pode também originar espécies totalmente hidrolisadas, equação (2.2) [4, 8].



Através de reacções de condensação, equações (2.3) e (2.4), formam-se dímeros, trímeros lineares, tetrâmeros cíclicos e espécies poliméricas com ligações siloxano (Si-O-Si). Quando a molécula é formada com produção simultânea de álcool, a reacção é designada por condensação alcoólica, equação (2.3) [30, 31].



Se o subproduto for água, a reacção denomina-se por condensação aquosa, equação (2.4) [30, 31].



A síntese de materiais, usando o método sol-gel envolve reacções de hidrólise e condensação, onde os parâmetros que determinam a evolução destas reacções devem ser conhecidos.

Nas etapas das reacções de hidrólise e de condensação, na maioria dos casos a condensação inicia-se antes que a reacção de hidrólise tenha terminado. Parâmetros como pH, temperatura, tempo de reacção, concentração dos reagentes, natureza e concentração do catalisador, razão molar, tempo e temperaturas de envelhecimento e de secagem, influenciam as velocidades de hidrólise e de condensação.

Assim sendo, modificando determinados factores nomeadamente, o pH, a razão molar e o tipo de catalisador, pode-se obrigar a que a hidrólise termine antes que a condensação seja iniciada [30-38].

2.2 Híbridos orgânicos-inorgânicos

Atendendo às suas características, em particular as baixas temperaturas reacionais, o método sol-gel é adequado à produção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, uma vez que previne a decomposição da parte orgânica do híbrido.

Podemos classificar os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos tendo em conta a natureza da interacção da ligação química entre a componente orgânica e a componente inorgânica. Assim, existem duas classes principais: a classe I e a classe II.

Classe I: engloba sistemas híbridos em que um dos componentes (orgânico, inorgânico ou biológico) se encontra encapsulado na rede formada pelo outro componente. Nestes sistemas, as interacções químicas são predominantemente do tipo van der Waals e ligações de hidrogénio [3]. A Figura 2.2 representa um esquema exemplificativo da formação dos híbridos de classe I.

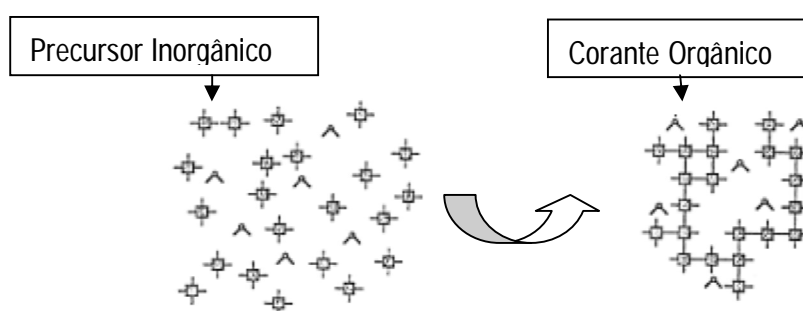


Figura 2.2. Esquema da formação do híbrido orgânico–inorgânico de classe I, através da incorporação de um corante orgânico numa matriz inorgânica [3].

Classe II: Reúne os híbridos onde os componentes orgânico e inorgânico estabelecem ligações covalentes puras ou covalentes com características parcialmente iónicas. Estas ligações fortes entre as componentes orgânica e inorgânica permitem modificar as propriedades mecânicas, vibracionais e térmicas, assim como o consequente desenvolvimento de novos materiais. Se, por um lado, o componente orgânico fornece novas propriedades à rede inorgânica, como flexibilidade, hidrofília e modificação do índice de refacção, por outro lado, o esqueleto de sílica confere estabilidade mecânica [3]. A Figura 2.3 representa um esquema da formação dos híbridos de classe II.

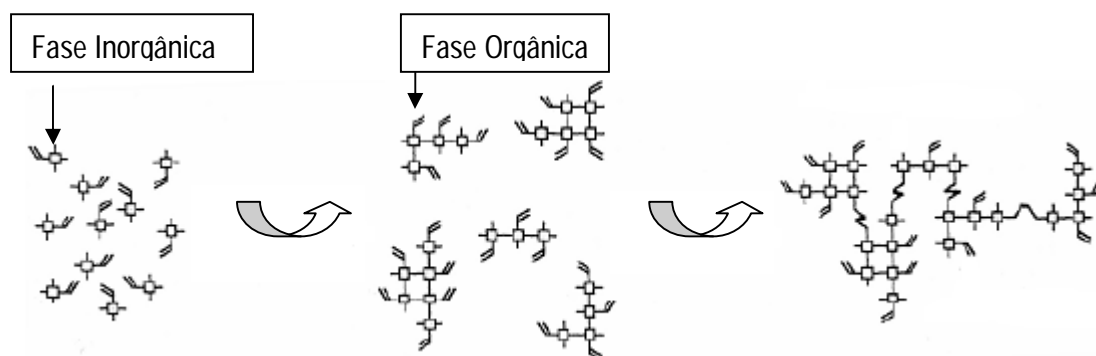


Figura 2.3. Esquema da formação do híbrido orgânico-inorgânico de classe II [3].

2.3 Síntese e processamento de híbridos orgânicos-inorgânicos

2.3.1 Os di-ureiasils

De entre os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos de classe II destacam-se os di-ureiasils. Estes materiais incorporam cadeias curtas de POE, cujo peso molecular varia entre 600 e 2000 g.mol⁻¹, (OCH₂CH₂)_n, onde n representa o número de unidades repetitivas, (n= 8,5; 15,5 e 40,5) respectivamente os di-ureiasils d-U(600), d-U(900) e d-U(2000) [9], e duas unidades oxipropilénicas (OCHCH₃CH₂), ligadas à rede siliciosa através de grupos de ureia, (NHC(=O)NH) [9]. Estes híbridos possuem uma cadeia linear, onde a parte inorgânica se liga à parte orgânica nas duas extremidades do polímero, conforme o esquema da Figura 2.4.

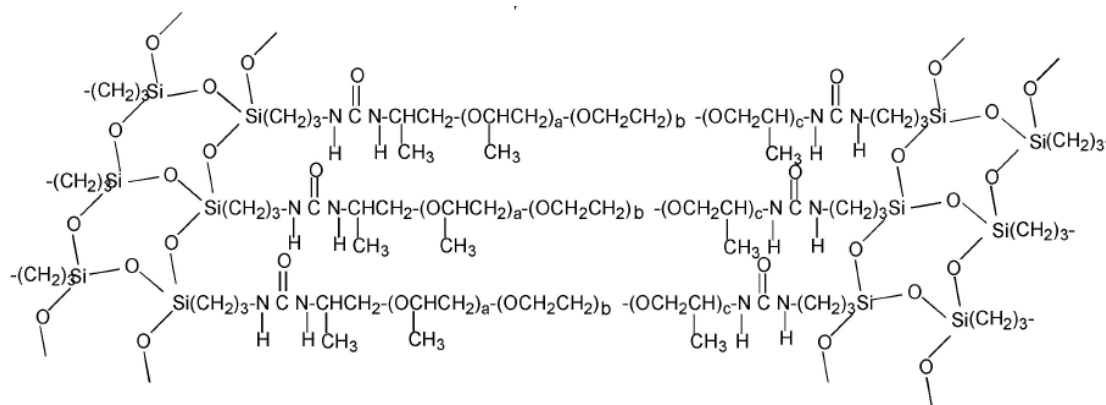
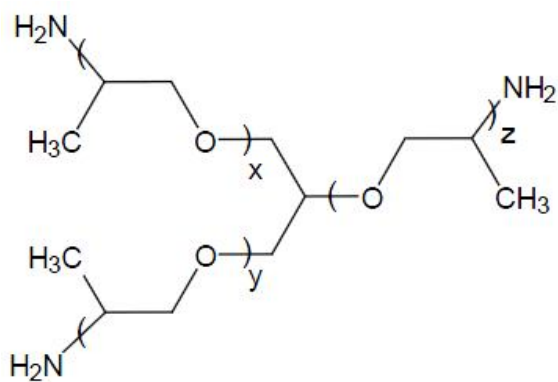


Figura 2.4. Esquema dos híbridos orgânicos-inorgânicos di-ureiasils [9].

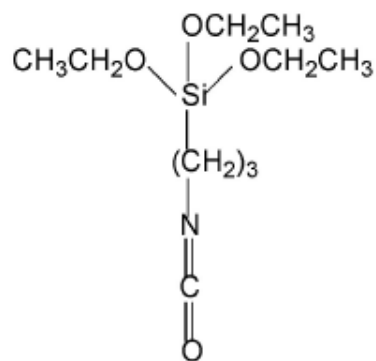
2.3.2 Os tri-ureiasils

Os tri-ureiasils são híbridos orgânicos-inorgânicos de classe II, que possuem cadeias de POE, com peso molecular de 5000 g.mol⁻¹, ligadas à rede siliciosa por pontes de ureia.

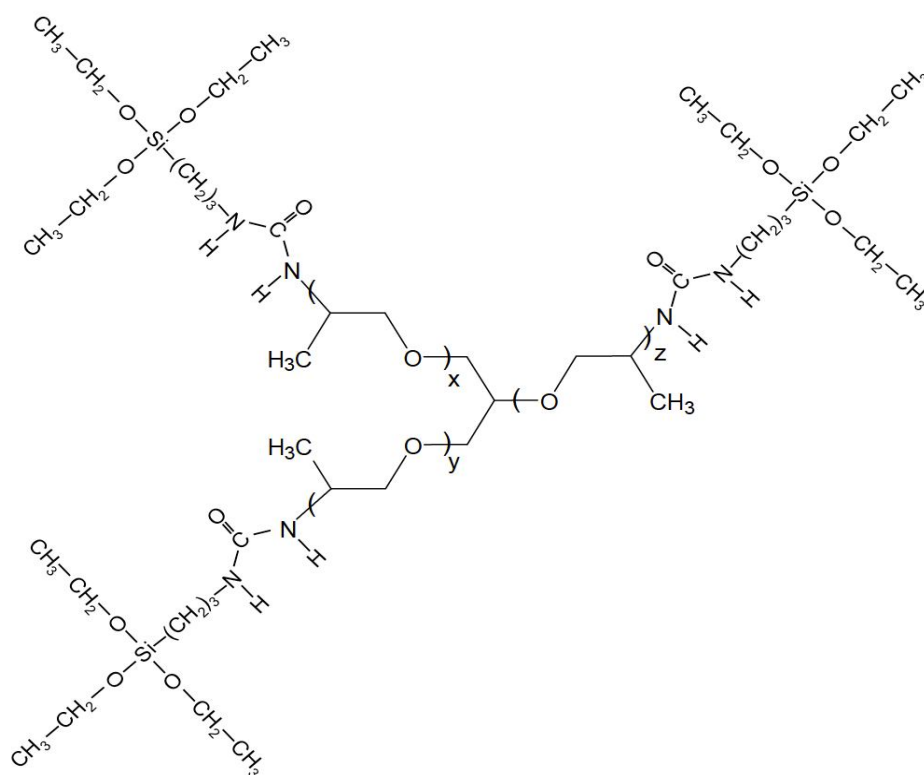
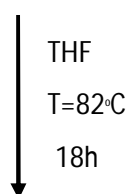
A primeira etapa de preparação envolve a formação de ligações covalentes entre o precursor alcoxisilano (3- isocianatopropiltrietoxisilano, ICPTES) e o segmento oligopolioxietílenico, através da reacção entre o grupo isocianato do ICPTES e os grupos amina terminais de uma triamina (α,ω -diaminapoli(oxietileno-co-oxipropileno)). Desta reacção, efectuada em tetrahidrofurano, THF, resulta o precursor híbrido denominado tri-ureiapropiltrietoxisilano, t-UPTES. A Figura 2.5 apresenta um esquema da reacção.



Jeffamine 5000®



3-isocianatopropiltrietoxisilano (3-ICPTES)



$$(x+y+z) \approx 85$$

Precursor híbrido t-UPTES (5000)

Figura 2.5. Esquema da síntese do precursor híbrido t-UPTES (5000).

Esta é uma reacção de adição que, na prática, se processa pela mistura de 22,5 mL de ICPTES e de 229 mL da triamina, designada comercialmente por Jeffamine 5000[®] (peso molecular médio de 5000g.mol⁻¹) tendo 500 mL de THF como solvente comum a 82 °C. Para evitar a perda do solvente, a mistura é mantida sob refluxo durante 18 horas. A Figura 2.6 apresenta um fluxograma representativo do processo de obtenção do precursor t-UPTES(5000).

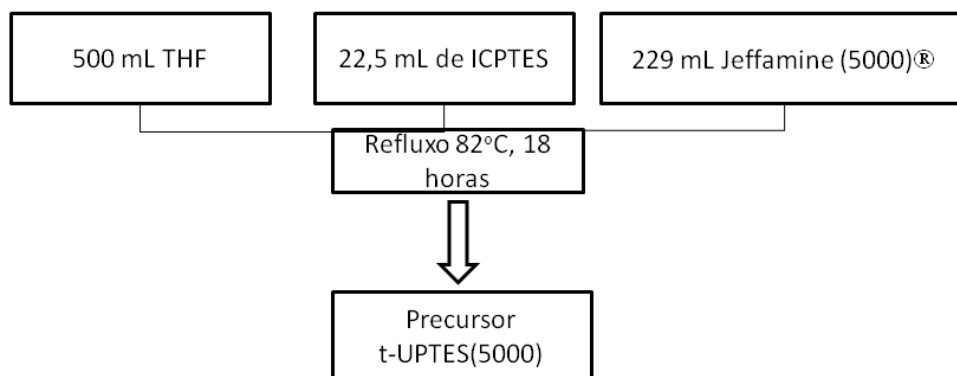


Figura 2.6. Fluxograma representativo da obtenção do precursor t-UPTES (5000).

Posteriormente à síntese do precursor t-UPTES(5000), o THF é eliminado num evaporador rotativo a 60 °C e 10⁻² bar. A Figura 2.7 apresenta uma fotografia deste equipamento durante o seu funcionamento.



Figura 2.7. Processo de remoção do THF num evaporador rotativo, 1) Condensador Friedrich, 2) Balão de evaporação, 3) Balão colector.

Na segunda etapa da síntese, para obter 3 mL de t-U(5000), adicionou-se um volume de 1,5 mL de precursor t-UPTES(5000), 1,0 mL de etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, no qual foi dissolvido um volume de 2,0 mol/L de HCL, para promover o início das reacções de hidrólise e de condensação que conduzem à formação dos xerogeis. Esta mistura foi agitada durante 30 minutos, num recipiente fechado, para evitar a evaporação do etanol, em seguida vazada para um molde de Teflon[®]. Após algumas horas ocorreu a gelificação e o molde foi transferido para uma estufa a 40 °C durante 7 dias. A amostra foi envelhecida durante três semanas.

A Figura 2.8 apresenta um fluxograma representativo da síntese do híbrido t-U(5000).

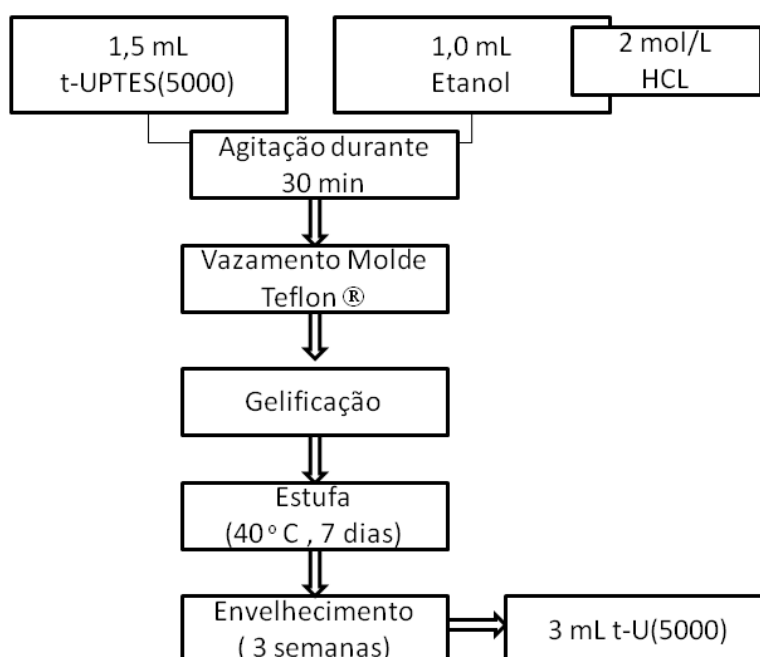


Figura 2.8. Fluxograma representativo da síntese do híbrido t-U(5000).

O tri-ureiasil será identificado por t-U(5000) onde *t* se refere à tri ramificação da cadeia polimérica, *U* representa o grupo ureia e 5000 indica o peso molecular médio do polímero.

Com vista a aumentar a capacidade de absorção e potenciar a emissão de luz do tri-ureiasil t-U(5000), foram adicionados os alcóxidos feniltrietosilano (Ptes) e dimetildifenilsilano (Dmdps) ao respectivo híbrido. Na Figura 2.9 mostra-se a estrutura química destes dois compostos.

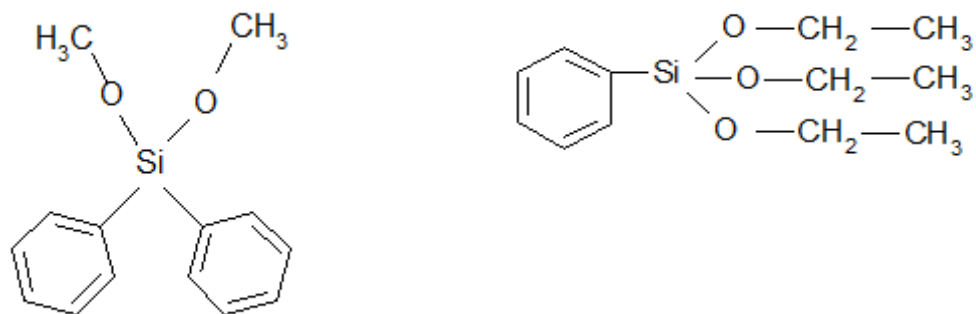


Figura 2.9. Estrutura química dos alcóxidos dimetildifenilsilano e feniltrietosilano respectivamente.

A primeira etapa da síntese (formação do precursor) é a mesma para os três tri-ureiasils.

Na segunda etapa da síntese para preparar 3 mL do híbrido t-U(5000)Ptes, e t-U(5000)Dmdps, adiciona-se uma solução etílica de Ptes e Dmdps (0,132 mL e 0,124 mL) respectivamente, 2,0 mol/L de HCL dissolvidos em 1,0 mL de etanol e o precursor t-UPTES (5000). No processo sol-gel o HCL tem papel de catalizador. A proporção entre os alcóxidos e o precursor é de 1:1 em relação a quantidade de silício deste último (% molar), ou seja, para 1 mole de Si no precursor juntamos 1 mole de Ptes ou de Dmdps. Estes híbridos serão, designados, respectivamente por t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.

Os materiais finais foram obtidos sob a forma de monólitos transparentes, flexíveis, estruturalmente estáveis e de cor amarelada, tal como mostra a Figura 2.10.

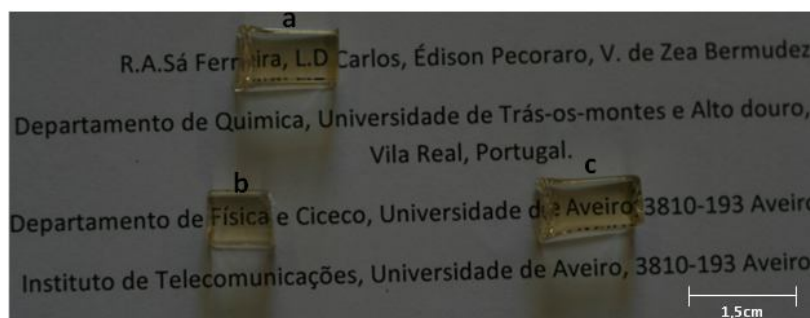


Figura 2.10. Fotografia dos tri-ureiasils preparados via sol-gel: a) t-U(5000), b) t-U(5000)Dmdps, c) t-U(5000)Ptes.

2.3.3 Processamento de filmes finos

No sentido de verificar a variação dos espectros de absorção dos híbridos orgânicos-inorgânicos recorreu-se ao processo de deposição por rotação do substrato (vulgarmente como “spin-coating”), para obter filmes finos.

Neste método de deposição física o híbrido orgânico-inorgânico ainda não gelificado é espalhado num substrato de quartzo (Referência: Helma 6030) e depositado no centro do suporte. Após a deposição o fluido é impulsionado radialmente para fora do substrato devido à força centrífuga, no nosso caso, foi programado para o suporte rodar a 2000 rpm durante 30 segundos, estando o substrato fixo por vácuo. Posteriormente, dá-se uma desaceleração na taxa de remoção do excesso de líquido uma vez que há uma maior resistência ao fluxo e porque a concentração dos componentes voláteis aumenta a viscosidade. Posteriormente, o substrato com o respectivo filme do híbrido são colocados numa estufa a 45°C, durante 48 horas [28].

Com o objectivo de medir a espessura dos filmes finos recorreu-se à técnica de perfilometria de superfície.

Este tipo de equipamento possui uma ponta móvel que em contacto com o filme depositado num substrato mede a espessura do filme depositado. A ponta do perfilómetro percorre a superfície da amostra na horizontal aplicando uma força constante sobre a mesma, havendo deslocamento da ponta na vertical como resposta as características da amostra. A ponta está ligada a um sistema de medição que regista as mudanças do deslocamento na vertical, que origina alterações na espessura da amostra.

Estas medidas foram realizadas num perfilómetro de contacto - Taylor-Hobson Precision, mod. Talysurf Series 2, na Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Brasil.

A velocidade de medição foi de 0,5mm.s⁻¹, com um erro de aquisição de 5%.

A Figura 2.11 representa o deslocamento na vertical, que resulta na medida da espessura dos híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.

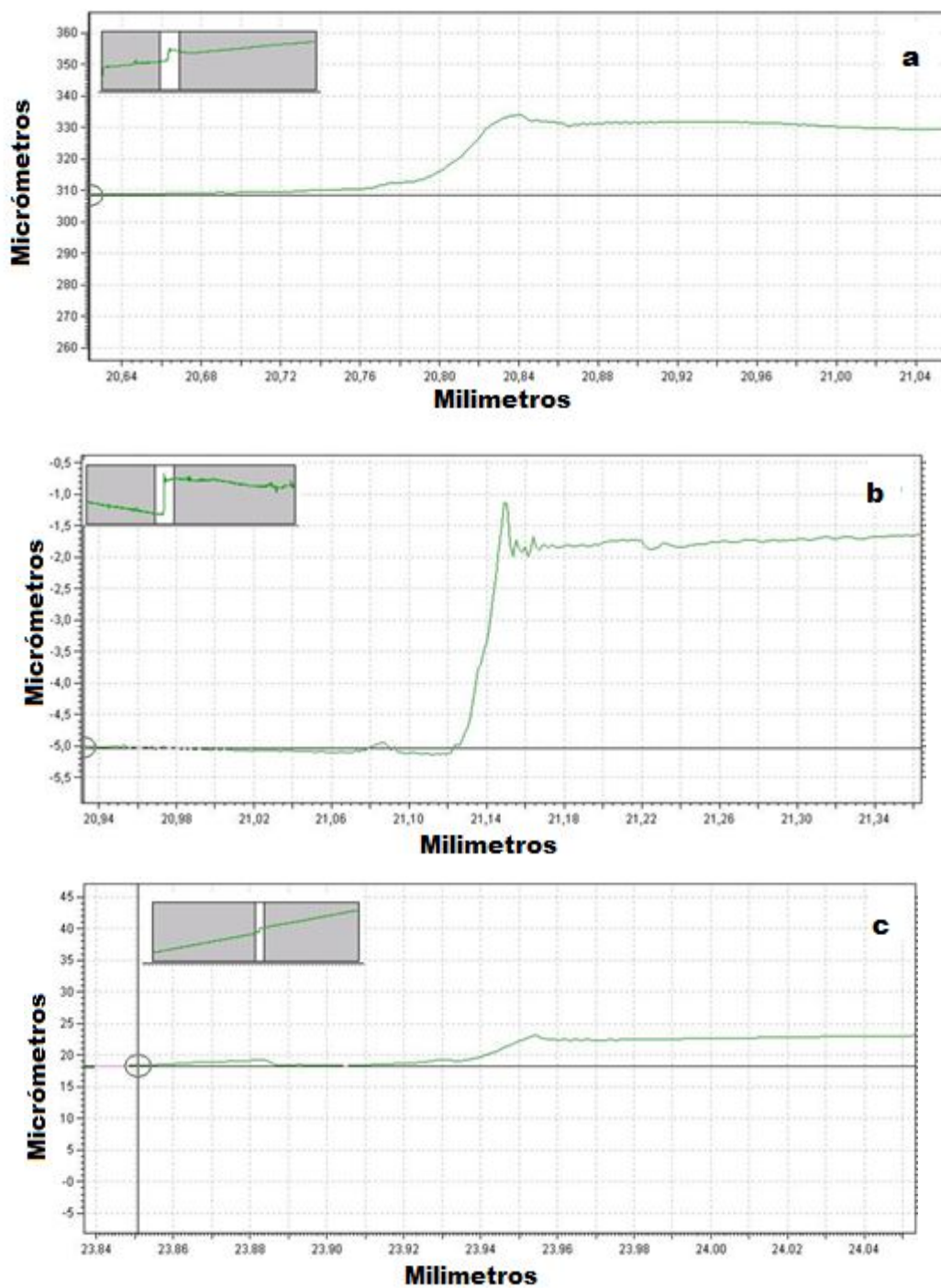


Figura 2.11. Resultado do Deslocamento na vertical para a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps .

A espessura dos híbridos depositados num substrato de quartzo (Referência: Helma 6030) é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Espessura de t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps após a deposição num substrato de Quartzo.

Híbrido	Espessura (μm)
t-U(5000)	$17,50 \pm 0,05$
t-U(5000)Ptes	$3,30 \pm 0,05$
t-U(5000)Dmdps	$4,10 \pm 0,05$

3. Estrutura local e morfologia

Após a síntese dos híbridos orgânicos-inorgânicos referidos no Capítulo 2, surge a necessidade de caracterizar estruturalmente estes materiais, particularmente avaliar o efeito que a incorporação dos alcóxidos Ptes e Dmdps no híbrido t-U(5000).

Para tal, são abordadas as técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), ressonância magnética nuclear de estado sólido dos núcleos ^{29}Si e ^{13}C (RMN), difracção de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (ATG).

3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho será utilizada para estudar a componente orgânica dos materiais híbridos. Tal é possível devido à menor quantidade relativa de átomos de silício. Em particular vamos analisar os modos de vibração associados aos grupos ureia ($1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$). De referir que como os híbridos estudados são higroscópicos a região entre 1600 cm^{-1} e os 3500 cm^{-1} é afectada pela presença de moléculas de água [40].

No sentido de reduzir os níveis de água adsorvida e solvente presentes nas amostras estes foram colocados em vácuo durante 20 horas.

A Figura 3.1 apresenta os espectros de FT-IR para os tri-ureiasils t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps, após este procedimento.

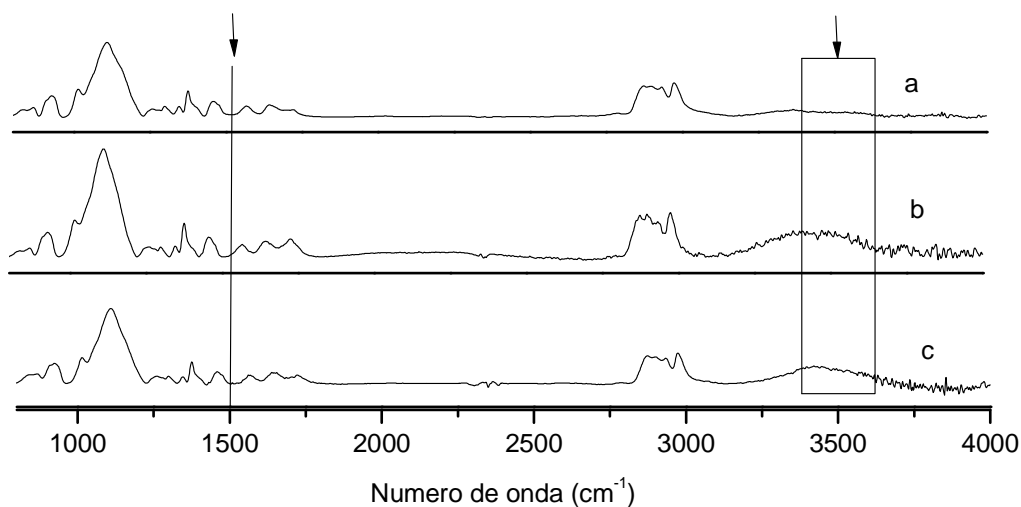


Figura 3.1. Espectros de absorção na região do infravermelho à temperatura ambiente de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps. As zonas assinaladas correspondem à região de absorção da água.

Os ombros em 927, 925 e 923 cm⁻¹ respectivamente nos espectros dos híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes, t-U(5000)Dmdps, evidenciam que as cadeias de POE estão desordenadas [9, 39].

A região em torno de 1014 cm⁻¹ está associada às vibrações de *stretching* CO, CC e vibrações de *rocking* dos grupos CH₂ [9, 39].

Os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000) Dmdps apresentam na região de vibração de *stretching* CO, uma banda larga e intensa a 1106 cm⁻¹ [9, 39].

A região em torno de 1375 cm⁻¹ está associada à vibração wagging do grupo CH₂ em diferentes modos de vibração, respectivamente a *twisting* e *wagging*.

A região das vibrações dos grupos ureia corresponde à região amida I [1800-1600] cm⁻¹ e região amida II [1600-1500] cm⁻¹ [9, 39, 40].

A banda que aparece em torno de 2973 cm⁻¹ corresponde ao *stretching* assimétrico do grupo CH₃ e as bandas em torno de 2933 cm⁻¹ e 2873 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, ao *stretching* assimétrico e simétrico de grupos CH₂.

Os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000) Dmdps apresentam uma vibração entre 3420 e 3465 cm⁻¹ atribuída ao *stretching* NH.

Para estudar em detalhe os espectros dos híbridos tri-ureiasils na região “amida I” e da “amida II”, foi feita uma análise na faixa 1800-1500 cm⁻¹, recorrendo-se à soma de funções Gaussiano (equação 3.1).

$$I = \frac{A}{\frac{\sqrt{\pi}}{2} \times w} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (3.1)$$

onde *I* representa a intensidade de absorção, *A* refere-se à intensidade integrada, *w* está relacionado com a largura a meia altura, fwhm, tal que fwhm = $\sqrt{(2 \times \ln 2)w}$ e *x_c* é o pico de absorção. A Figura 3.2 mostra os resultados da desconvolução.

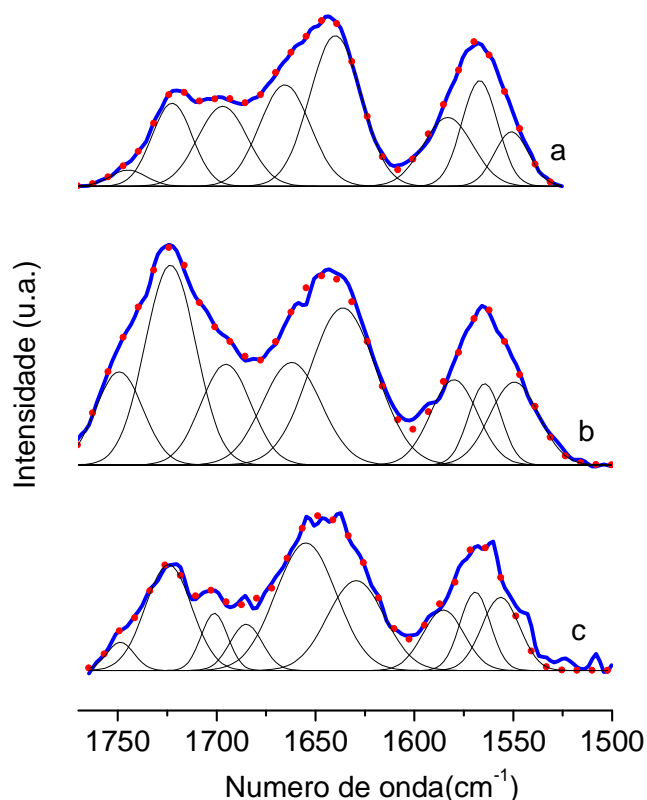


Figura 3.2. Espectros de absorção de infravermelho de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000) Dmdps, nas regiões “amida I” e “amida II”. Os resultados obtidos (linha azul), resultados do ajuste a uma função multi-gaussiana com 8 componentes (linhas pretas) e o ajuste global (símbolo vermelho) são, também, apresentados.

As estruturas dos tri-ureiasils envolvem cadeias flexíveis de poliéster ligadas a blocos siliciosos através de pontes de ureia existindo tendência destes grupos para se ligarem.

As regiões “amida I” e “amida II” fornecem informações importantes, no que respeita à natureza e à extensão da ligação de hidrogénio nos tri-ureiasils.

O modo de vibração “amida I” é complexo, uma vez que envolve contribuições dos modos de *stretching* CO e CN e da deformação das ligações CCN. Este modo vibracional é sensível à especificidade e magnitude das ligações de hidrogénio. A banda relativa à região da amida I compreende componentes distintas que correspondem a diferentes ambientes C=O. Como os coeficientes de absorção dos grupos C=O envolvidos em diferentes agregados podem ser diferentes, não é possível comparar os valores de intensidade das diferentes componentes espectrais. Por conseguinte, apenas as mudanças observadas para cada tipo de associação em termos de área integrada em função da variação de concentração de sal são analisadas.

Cada ligação por pontes de ureia possui dois grupos NH, um grupo liga-se à cadeia de propileno, que se liga à rede siliciosa, o outro grupo encontra-se ligado a cadeias flexíveis de poliéster [9, 39-41].

Geralmente, a banda associada à “amida I” pode ser decomposta em componentes distintas originada por ambientes C=O diferentes. Assim sendo, foram isolados 5 componentes para a região da “amida I” para os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes, t-U(5000)Dmdps: 1745, 1722, 1697, 1666, 1640 cm^{-1} ; 1750, 1724, 1695, 1662 e 1635 cm^{-1} ; 1750, 1724, 1700, 1685, 1654, 1630 cm^{-1} ; respectivamente.

A componente a 1750 cm^{-1} está associada à absorção de grupos ureia nos quais os grupos N-H ou C=O estão livres de qualquer interação. As componentes em torno 1724, 1700 e 1654 da amida I, estão associadas à vibração dos grupos NHC(=O)NH , pertencentes a estruturas ureia-poliéster. Finalmente, a banda a 1635 cm^{-1} deve-se à absorção de grupos C=O incluindo em associações ureia-ureia significativamente mais ordenadas [9, 39-41].

A banda associada à região da “amida II” é um modo misto que recebe uma contribuição maioritária da vibração *bending* no plano do grupo N-H. Este modo é sensível à conformação da cadeia e à ligação de hidrogénio entre moléculas, dando-nos informações acerca da força das ligações de hidrogénio.

Na região da “amida II” foram isolados 3 componentes para os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps: 1583, 1566, 1550 cm^{-1} , 1579, 1564, 1550 cm^{-1} ; 1585, 1569, 1556 cm^{-1} ; respectivamente.

A frequência, a intensidade e as atribuições das bandas são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Atribuições das bandas de absorção (cm^{-1}) FT-IR para d-U(600), t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps. A intensidade relativa destas bandas é representada como: vS: muito forte, s: forte, m: médio, w: fraca, vw: muito fraca, sh- ombro, b: larga.

d-U(600)[38, 39]	t-U(5000)	t-U(5000)Ptes	t-U(5000)Dmdps	Atribuições
3351 m	3465 m	3460 m	3420 m	v NH ligações de hidrogénio
2965 sh	2973 sh	2973 sh	2973sh	$\nu_a \text{CH}_3$
2931 S	2933 S	2931 S	2933 S	$\nu_a \text{CH}_2$
2873 S	2871 v	2873 S	2875 S	$\nu_s \text{CH}_2$
1715 sh	1720 v	1724 sh	1722 sh	"Amida I"
1642 s	1644 S	1643 S	1639 S	"Amida I"
1565 s	1567 S	1565 S	1562 S	"Amida II"
1455 m	1457 m	1456 m	1457 m	
1373 m	1375 m	1375 m	1375 m	CH_2 wagging
1351 m	1346 m	1346 m	1346 m	
1301 m	1297 m	1297 m	1297 m	
1253 m	1251 m	1251 m	1259 m	CH_2 twisting
1110 vS	1106 vS	1110 vS	1106vS	νCO
1037 m	1014 m	1014 m	1014 m	νCO , νCC , rCH_2
921 sh	927 sh	925 sh	923 sh	Domínio Amorfo Polímero
850 m	865 m	865 m	863 m	
669 vwb	667 vwb		669 vwb	

No sentido de analisar com maior detalhe, a região "amida I" foi analisada por desconvolução a região de forma a calcular a magnitude das ligações de hidrogénio.

Neste sentido a Tabela 3.2 mostra a percentagem da área integrada associada a cada banda na região "amida I".

Tabela 3.2. Resultado da desconvolução, indicando o número de onda (cm^{-1}) que corresponde à banda de absorção e a respectiva área integrada, na zona “Amida I” das curvas na região do infravermelho para d-U(600), t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.

d-U(600) [40]		t-U(5000)		t-U(5000)Dmdps		t-U(5000)Ptes	
Nº onda	% Área	Nº onda	% Área	Nº onda	% Área	Nº onda	% Área
		1745	5,3	1750	8,78	1750	20,3
1720	8	1722	15,6	1724	16,81	1724	21,4
		1697	18,4	1700	15,20	1695	16,8
1671	54	1666	31,1	1685	15,11	1662	21,1
1639	38	1640	29,6	1630	17,52	1635	20,4

Com a adição dos alcóxidos Ptes e Dmdps nota-se um aumento da intensidade da banda a 1750 cm^{-1} e uma diminuição na banda relativa às ligações de ureia-ureia, indicando que ocorreu uma destruição das ligações ureia-ureia e ureia-polímero.

3.2 Ressonância magnética nuclear

Os tri-ureiasils foram caracterizados por medidas de ressonância magnética nuclear com rotação de ângulo mágico do inglês “magic-angle spinning” (RMN MAS) do núcleo ^{29}Si e ressonância magnética nuclear com polarização cruzada/ rotação de ângulo mágico, do inglês “cross polarization/ magic-angle spinning”, (RMN CP-MAS) do núcleo ^{13}C .

A Figura 3.3 mostra os resultados das medidas de RMN de ^{29}Si -MAS. Os ambientes locais em torno de Si são identificados de acordo com a notação convencional T_n , onde $n=1,2,3$ é o número de átomos de silício ligados a átomos de oxigénio [10, 40].

Os espectros de RMN de ^{29}Si -MAS, Figura 3.3, apresentam três regiões distintas características das regiões T_1 , T_2 , T_3 . Nos híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps, a região T_3 é predominante, comparativamente às regiões T_1 e T_2 , esta análise demonstra que o processo de condensação privilegia estruturas ramificadas tridimensionais [10, 40].

A Figura 3.3 apresenta também os resultados da desconvolução efectuados nas regiões T_1 , T_2 e T_3 para os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps. A função de correlação é designada por r^2 .

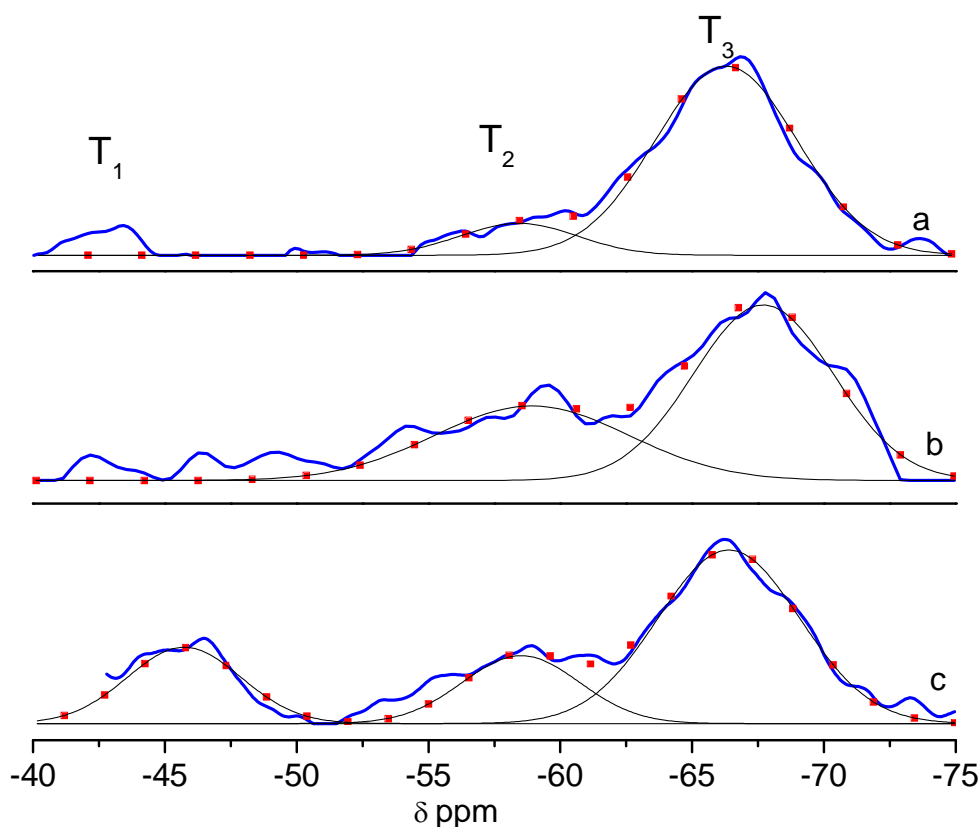


Figura 3.3. Espectros de RMN ^{29}Si -MAS de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000) Dmdps, ($r^2 = 0,98$; $0,93$ e $0,53$, respectivamente). Os resultados obtidos (linha azul), resultados do ajuste a uma função Gaussiana com 2 ou 3 componentes (linhas pretas) e o ajuste global (símbolo vermelho) são, também, apresentados.

Na Tabela 3.3, podemos visualizar após a desconvolução, as populações T_1 , T_2 e T_3 e as atribuições dos picos correspondentes. São, também, enunciados os valores para os di-ureiasils com peso molecular 600 e 2000 g.mol^{-1} para comparação e análise do efeito de ramificação.

O grau de condensação (c) de uma rede pode ser quantificado através da equação 3.2.

$$c = \frac{1}{3} (\%T_1 + 2\%T_2 + 3\%T_3) \quad (3.2)$$

onde $\% T_n$ representa a área de integração para as diferentes populações.

Os valores de c apresentados na Tabela 3.3 indicam o elevado grau de policondensação destes materiais.

Tabela 3.3. Deslocamentos químicos de RMN de ^{29}Si MAS (ppm), diferentes tipos de populações T_n e grau de condensação ($c\%$) para os três tri-ureiasils.

	T_1	T_2	T_3	$c\%$
d-U(2000) [10]	-45,20	-58,9	-66,5	76
d-U(600) [10]		-59,5	-67,4	96
t-U(5000)		-58,43	-66,29	93
t-U(5000)Ptes		-58,92	-67,70	88
t-U(5000)Dmdps	-45,73	-58,51	-66,39	80

O grau de condensação dos tri-ureiasils varia entre 80% e 93%, privilegiando estruturas ramificadas. O híbrido t-U(5000)Dmdps apresenta população T_1 , ao contrário de t-U(5000) e t-U(5000)Ptes, sendo portanto aquele que apresenta menor grau de condensação.

Os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS, Figura 3.4, apresentam várias regiões distintas e identificadas na Tabela 3.4.

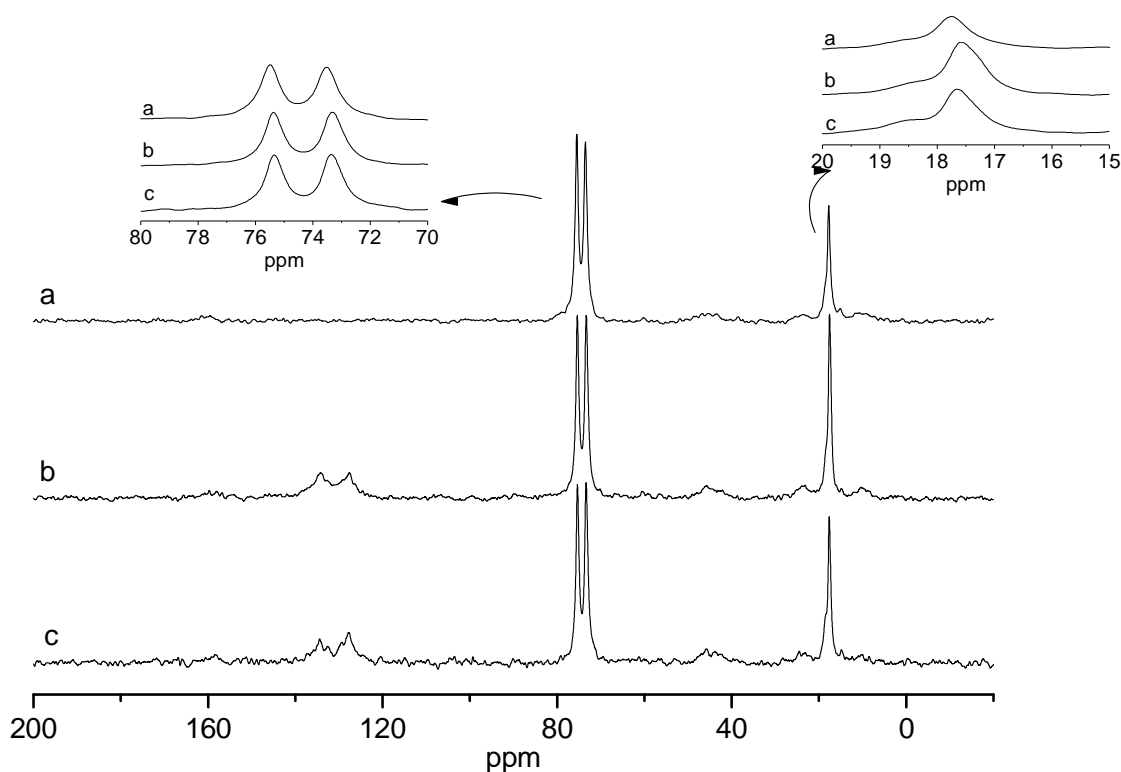


Figura 3.4. Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps. Os gráficos inseridos mostram uma ampliação referente respectivamente às regiões 80 e 70 ppm e 20 e 15 ppm.

Na Figura 3.4 pode-se verificar a predominância do pico a 75,3 ppm, (gráfico relativo à ampliação desta região inserido na Figura 3.5), associado aos grupos -OCH. Os picos 10,4 e

23,3 ppm (gráfico relativo à ampliação desta região inserido na Figura 3.4) estão associados às cadeias alifáticas (CH₂)₃. A presença de grupos CH₃ associados ao pico 17,4 ppm permite aferir que a reacção de hidrólise não foi completa [1,2]. O pico de menor intensidade relativa a 159 ppm é associado à presença de grupos C=O da ureia [10, 40].

Para os híbridos estudados não se verifica a presença dos grupos etoxilo, nem dos grupos metoxilo associados respectivamente aos picos 18,5 e 70,6 ppm. A incorporação dos cromóforos Ptes e Dmdps induz o aparecimento de um novo pico em torno de 127,6 e 134,2 ppm, atribuído aos anéis aromáticos.

Na Tabela 3.4 estão presente as atribuições das ressonâncias observadas.

Tabela 3.4. Atribuições químicas dos picos observados nos espectros de RMN de ¹³C CP/MAS (ppm), para t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps A intensidade relativa destes picos é representada como: vS: muito forte, s: forte, m: médio, w: fraca, vw: muito fraca, sh- ombro, b: larga.

d-U(600)	t-U(5000)	t-U(5000)Dmdps	t-U(5000)Ptes	Atribuições	Ref.
159,3 w	159,6 w	158,1 w	159,6 w	-N(CO)N-	[10, 40]
-	-	134,2 w	134,2 w	-C ₆ H ₆	
-	-	127,6 w	127,6 w	-C ₆ H ₆	
75,1 m	75,3 m	75,3 m	75,3 m	-OCH	[10, 40]
70,6vs	-	-	-	(-OCH)	[10, 40]
58,2 w	60,5 w	60,5 w	60,5 w	-CH ₂ -em(CH ₃ CH ₂ O) ₃ Si-	[10, 40]
45,5 sh	45,7 sh	45,7 sh	45,7 sh	-NCH ₂ -em-N(CH ₂) ₃ Si-	[10, 40]
43,0 sh	-	-	-		
24,3 m	23,3 m	23,3 m	23,3 m	-CH ₂ -em-N(CH ₂) ₃ Si-	[10, 40]
18,5 s	-	-	-	-CH ₃ - em (OCH ₂ CH(CH) ₃ -	[10, 40]
17,4 sh	17,4 sh	17,4 sh	17,4 sh	-CH ₃ - em (CH ₃ CH ₂ O) ₃ Si-	[10, 40]
10,8 m	10,4 m	10,4 m	10,4 m	-CH ₂ Si-em-N(CH ₂) ₃ Si-	[10, 40]

3.3 Difracção de raios-X

Os difractogramas de raios-X dos híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps estão representados na Figura 3.5.

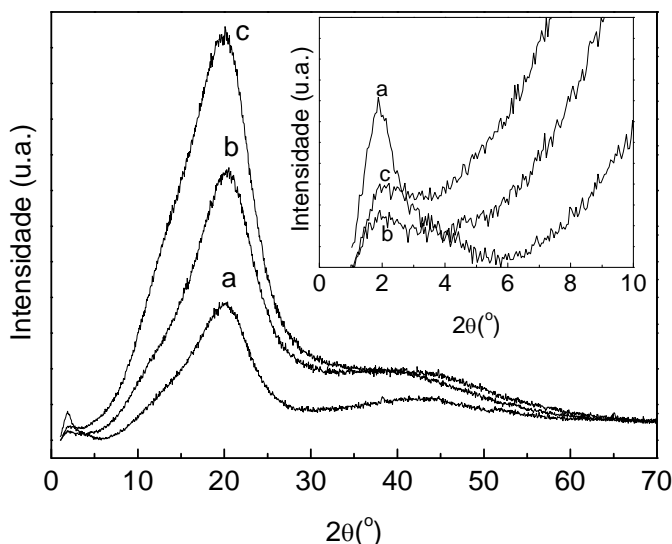


Figura 3.5. Difractogramas de raios-X de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps. O gráfico inserido mostra uma ampliação da região de baixos ângulos (1-10 $^{\circ}$).

Os difractogramas apresentam bandas largas, características de materiais amorfos. O pico com forma Gaussiana localizado, em torno de 20° está associado à presença de domínios silíciosos amorfos [38-42]. O pico largo de menor intensidade relativa em torno dos 40° - 44° corresponde à segunda ordem de difracção do pico a 20° . O ombro em torno de 14 - 15° presente para os três híbridos é também atribuído à presença de outros domínios silíciosos [1]. A presença do pico a baixos ângulos, 2.3° , (gráfico inserido na Figura 3.5) indica uma distância de correlação entre os domínios silíciosos [32, 42-46]. As cadeias do polímero encontram-se desordenadas, uma vez que não se observam os picos característicos associados a uma fase de POE cristalino.

Com o intuito de caracterizar em maior detalhe os difractogramas da Figura 3.5 e proceder a uma análise comparativa entre a estrutura local dos três híbridos, as bandas de difracção discutidas anteriormente foram ajustadas recorrendo-se a funções do tipo Gaussiano, equação 3.1.

A Figura 3.6 mostra os difractogramas parciais na região (5-30 $^{\circ}$) e o respectivo ajuste a uma função correspondente à soma de duas Gaussianas. Este processo de ajuste mostrou que a

posição do ombro varia entre $11,80^\circ$ e $13,53^\circ$ e a posição da banda larga principal encontra-se a $20,03^\circ$; $20,28^\circ$ e $20,38^\circ$ para respectivamente t-U(5000)Dmdps, t-U(5000)Ptes e t-U(5000).

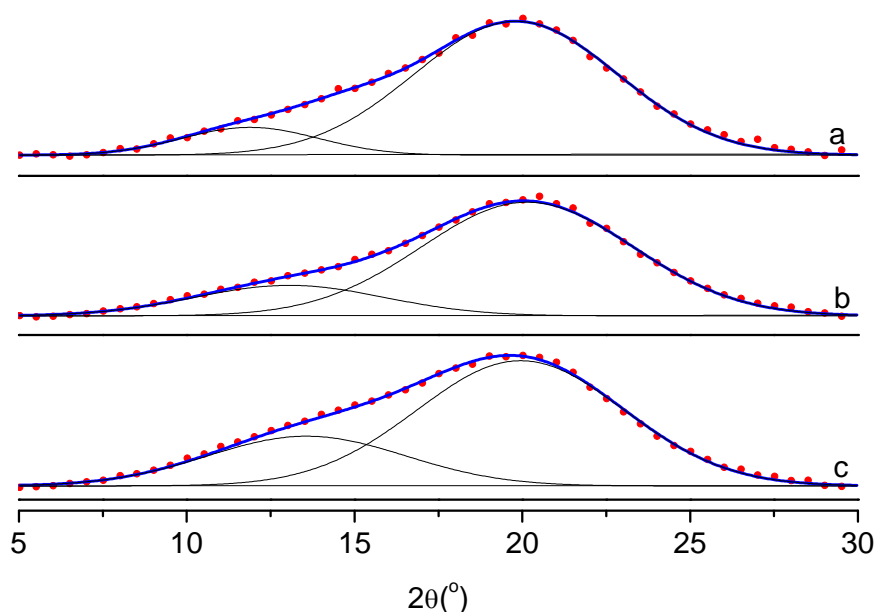


Figura 3.6. Difractogramas de raios-X parciais (5-30°) de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps. Os resultados do ajuste a uma função corresponde à soma de 2 Gaussianas (linhas pretas) e o ajuste global (símbolos(o)) são, também, apresentados, $r^2 > 0,99$.

A Figura 3.7 mostra os difractogramas parciais na região de baixos ângulos ($1-7^\circ$) e o respectivo ajuste a uma função Gaussiana.

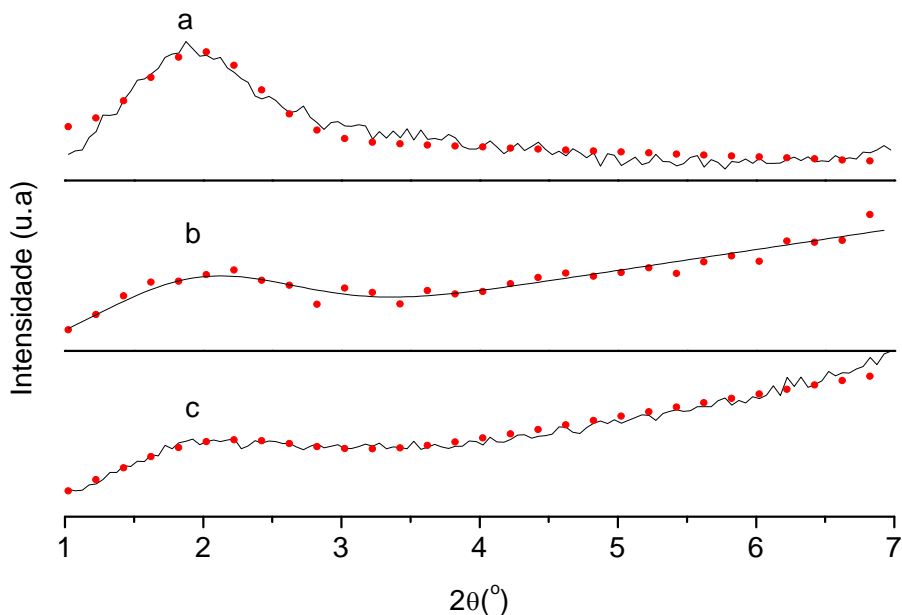


Figura 3.7. Difractogramas de raios-X parciais ($1-7^\circ$) de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps. Os resultados do ajuste a uma função Gaussiana global (símbolos(o)) são apresentados, $r^2 > 0,88$.

A Lei de Bragg relaciona, através de uma relação recíproca, a posição do pico de difracção com a unidade estrutural no espaço real, d :

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.3)$$

onde n indica a ordem de difracção, λ é o comprimento de onda da radiação CuK_{α} (1,54 Å), e θ diz respeito ao ângulo de difracção dos fotões incidentes nos planos de Bragg das estruturas em análise.

A determinação do erro associado ao cálculo de d é obtida através da seguinte equação:

$$\Delta d = \frac{\lambda \cos\theta}{2\sin^2\theta} \Delta\theta \quad (3.4)$$

A Lei de Bragg associada ao pico a altos ângulos permite-nos determinar as unidades estruturais que compõem os domínios siliciosos, $4,40 \pm 0,02$; $4,38 \pm 0,02$ e $4,36 \pm 0,02$ Å, respectivamente para os híbridos t-U(5000)Dmdps, t-U(5000)Ptes e t-U(5000), similares àqueles encontrados na literatura para o d-U(600) $4,2 \pm 0,1$ Å [40]. Estas distâncias estruturais são maiores do que as distâncias Si-O, O-O e Si-Si cujas dimensões são, respectivamente 1,62; 2,65 e 3,12 Å [38].

A lei de Bragg permite-nos estimar a separação entre os domínios siliciosos através do ajuste do pico observado a baixos ângulos (2-3°). Assim, esta banda foi ajustada a uma função Gaussiana, tendo sido possível estimar os valores de $39,74 \pm 1,78$, $39,70 \pm 1,78$ e $46,72 \pm 2,51$ Å respectivamente para os híbridos t-U(5000)Dmdps, t-U(5000)Ptes e t-U(5000). Estes valores indicam uma maior aproximação dos grupos de silício na presença dos cromóforos Dmdps e Ptes. Para d-U(600) esta distância está reportada em torno de $24 \pm 2,00$ Å [40].

A equação de Scherrer permite obter uma estimativa para o comprimento de coerência, L , ao longo da unidade estrutural, através da seguinte equação:

$$L = \frac{0,941\lambda}{\Delta \cos\theta} \quad (3.5)$$

onde, A em radianos, é a área integrada do pico e I representa a intensidade associada ao pico. O erro associado ao cálculo de L é determinado pela expressão:

$$\Delta L = \frac{\lambda}{A \cos \theta} \Delta I + \frac{\lambda I}{A^2 \cos \theta} \Delta A + \frac{\lambda I \sin \theta}{A \cos^2 \theta} \Delta \theta \quad (3.6)$$

O comprimento de coerência L dos domínios siliciosos obtidos através da equação varia, respectivamente, entre $13,65 \pm 0,3$; $11,10 \pm 0,2$ e $9,20 \pm 0,1$ Å para os híbridos t-U(5000), t-U(5000) Dmdps e t-U(5000) Ptes.

A posição (x_c), intensidade (I), área (A) distância entre os planos adjacentes (d) e comprimento (L) estimadas para as bandas resultantes da difracção dos híbridos (t-U(5000), t-U(5000) Dmdps e t-U(5000) Ptes), encontram-se listadas na Tabela 3.5, bem como o erro associado a cada parâmetro.

Tabela 3.5. Distância entre domínios adjacentes (d) e comprimentos de coerência (L) para os híbridos foi estimados a partir dos difractogramas de raios-X dos híbridos orgânicos-inorgânicos.

Altos ângulos ($10^\circ < 2\theta < 35^\circ$)					
	$x_{c2} (\pm 0,05^\circ)$	I_2	A_2	$d_2 (\text{Å})$	$L_2 (\text{Å})$
t-U(5000)	20,38	$3877,00 \pm 0,01$	$510,63 \pm 5,10$	$4,36 \pm 0,02$	$13,65 \pm 0,30$
t-U(5000) Dmdps	20,03	$11487,00 \pm 0,01$	$1655,21 \pm 10,00$	$4,40 \pm 0,02$	$11,10 \pm 0,20$
t-U(5000) Ptes	20,28	$7587,00 \pm 0,03$	$1379,5 \pm 12,10$	$4,38 \pm 0,02$	$9,20 \pm 0,10$

Baixos ângulos ($1^\circ < 2\theta < 10^\circ$)				
	$x_{c1} (\pm 0,05^\circ)$	I_1	A_1	$d_1 (\text{Å})$
t-U(5000)	1,89	$1391 \pm 0,02$	$1289,6 \pm 53,60$	$46,72 \pm 2,51$
t-U(5000) Dmdps	2,23	$576 \pm 0,03$	$592,2 \pm 120,30$	$39,74 \pm 1,78$
t-U(5000) Ptes	2,23	$742 \pm 0,04$	$690,1 \pm 91,70$	$39,70 \pm 1,78$

No híbrido t-U(5000) os valores de d e L são superiores que a dos restantes híbridos. A incorporação dos cromóforos Ptes e Dmdps revela que ambos os valores diminuem.

3.4 Análise térmica - análise termogravimétrica

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos híbridos, foi estudada a perda de massa em função da temperatura através de análises térmicas. As curvas de ATG são normalmente apresentadas com a ordenada em percentagem de perda de massa, em vez de massa total, permitindo assim uma fácil comparação entre curvas.

A Figura 3.8 mostra as curvas de ATG dos três híbridos.

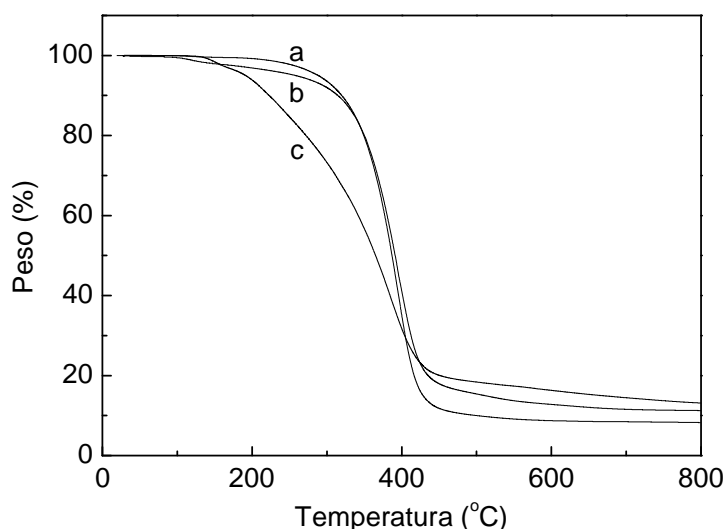


Figura 3.8. Curvas de ATG dos híbridos tri-ureiasils a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes, c) t-U(5000)Dmdps).

As curvas de ATG de t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps evidenciam uma única perda de massa superior a 80%. O híbrido t-U(5000) inicia uma perda de massa em torno de 230 °C que se prolonga até aos 400 °C. Esta perda de massa poderá estar associada à degradação da parte orgânica. O híbrido t-U(5000)Ptes apresenta um comportamento similar ao híbrido t-U(5000) iniciando uma perda de massa em torno de 220 °C. O híbrido t-U(5000)Dmdps inicia um processo de decomposição a 140 °C. A degradação dos híbridos t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps ocorre a menores temperaturas (mais evidente para t-U(5000)Dmdps), podendo esta degradação estar relacionada com a presença dos grupos orgânicos (Ptes e Dmdps) adicionados.

4. Propriedades ópticas

4.1 Espectroscopia de absorção UV-VIS

As curvas de absorção na região UV-VIS para os tri-ureiasils em estudo estão apresentadas na Figura 4.1.

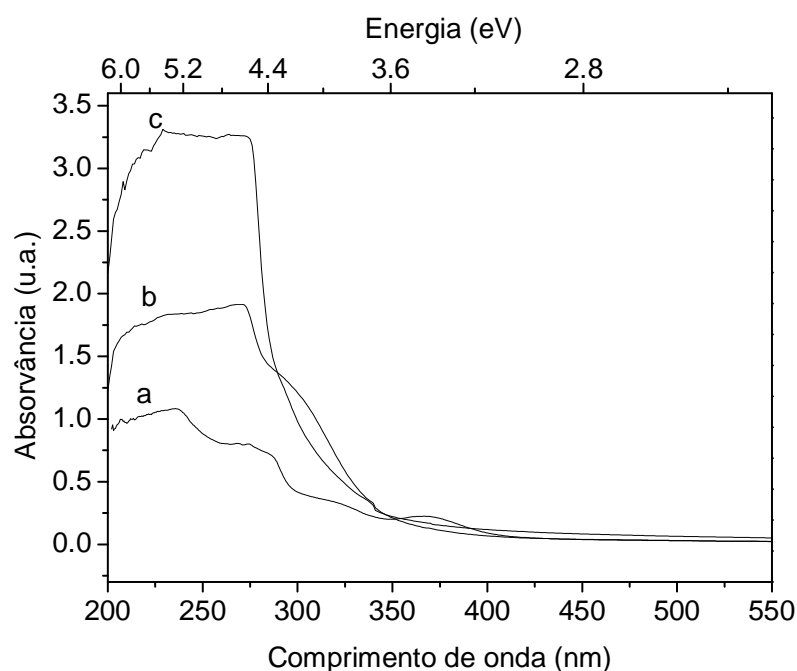


Figura 4.1. Espectros de absorção de a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps.

O espectro de absorção na região UV-VIS para o t-U(5000) apresenta uma banda entre os 200 e os 450 nm, com um máximo em torno de 235 nm e três componentes de menor intensidade relativa a 275, 300 e 370 nm. Este espectro é semelhante àquele observado para o di-ureiasil de peso molecular 2000 g.mol^{-1} [47] atribuído à contribuição da absorção associada a defeitos de oxigénio presentes nos domínios silíciosos (maiores energias) e ao grupo ureia (menores energias) [48, 49].

A incorporação dos alcóxidos designados por Dmdps e Ptes no híbrido t-U(5000), induz um aumento da absorvância para valores superiores a 3. Assim, com o objectivo de evitar a saturação do valor de absorção, a medida de absorção destes materiais foi realizada para os híbridos processados na forma de filmes finos (capítulo 2), conforme se apresenta na Figura 4.2

A. Para uma melhor comparação entre os resultados e análise do efeito do processamento (monólitos ou filme fino), foi, também, medido o espectro de absorção de um filme de t-U(5000).

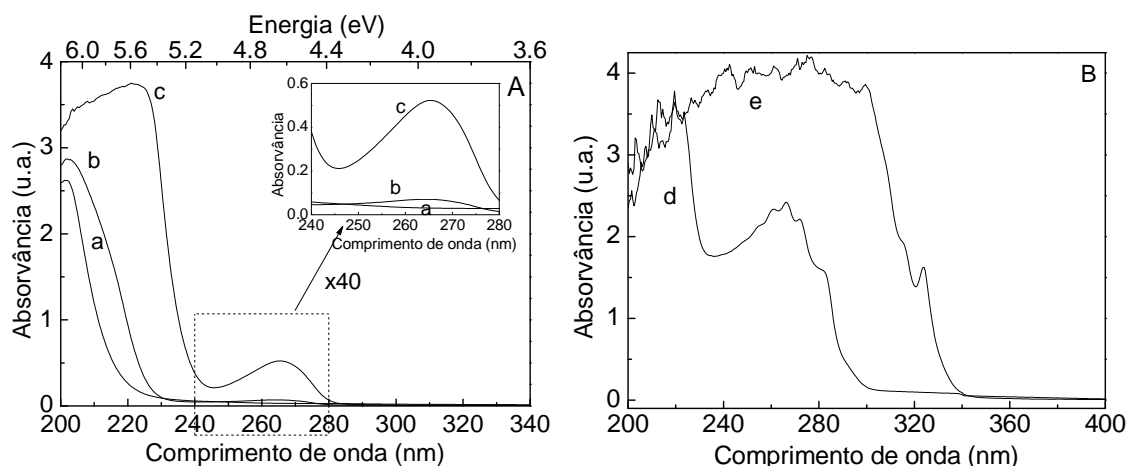


Figura 4.2. Espectros de absorção de A: a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps processados como filmes finos e B: dos alcóxidos líquidos d) Ptes e e) Dmdps. A Figura inserida em A: mostra uma ampliação da região entre 240 e 280 nm.

Os espectros de absorção dos filmes finos apresentam um desvio para o azul, relativamente aqueles medidos para os monólitos, conforme já observado em híbridos similares [47]. Para todos os filmes, observa-se uma redução do número de componentes de absorção em comparação com o observado nos monólitos, Figura 4.1. O espectro do t-U(5000) é formado por uma banda em torno de 202 nm. Esta componente mantém-se nos espectros dos híbridos t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps, que apresentam duas novas componentes, uma em torno dos 220 nm, e outra componente de menor intensidade relativa a 265 nm (gráfico inserido na Figura 4.2.A). Estas componentes devem-se à contribuição da absorção dos grupos aromáticos Ptes e Dmdps, cujos espectros de absorção revelam duas bandas na região 200-350 nm, Figura 4.2.B.

O desvio para o azul do espectro dos filmes e a diminuição do número de componentes de absorção, relativamente ao espectro dos monólitos, pode ser explicado, atendendo a que a transição sol-gel ocorre por processos diferentes nos filmes e nos monólitos [47]. Para estes últimos, o solvente é eliminado após e durante as reacções de policondensação e durante o processo de envelhecimento que pode durar entre algumas horas até vários meses. Para os filmes, a extracção do solvente é realizada de forma mais acelerada, durante o ciclo de deposição, (poucos segundos), resultando numa estrutura com um grau de organização maior, comparativamente àquele atingido pelos monólitos [47]. Estas diferenças estruturais podem

resultar na alteração dos níveis de energia e, no consequente, deslocamento para o azul do espectro medido nos filmes finos [47].

Com o objectivo de quantificar a variação da absorção devido à inclusão de Ptes e Dmdps o coeficiente de absorção foi calculado para os três híbridos, usando a Lei de Lambert Beer, equação 4.1.

$$-\log \frac{I_0}{I_f} = A \quad (4.1)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente, I é a intensidade da radiação medida após a passagem de radiação pela amostra e A representa a absorvância. A equação 4.1 pode ser reescrita de acordo com a equação 4.2, em termos do coeficiente de absorção, α , e do percurso óptico percorrido pela radiação incidente na amostra, x , correspondente à espessura da camada de híbrido no filme (determinada por perfilometria (capítulo 2)).

$$\log \frac{I_f}{I_0} = -\alpha x \rightarrow \alpha = \frac{A}{x} \quad (4.2)$$

A Figura 4.3 apresenta a variação do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda na região UV-VIS de t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps processados em forma de filme.

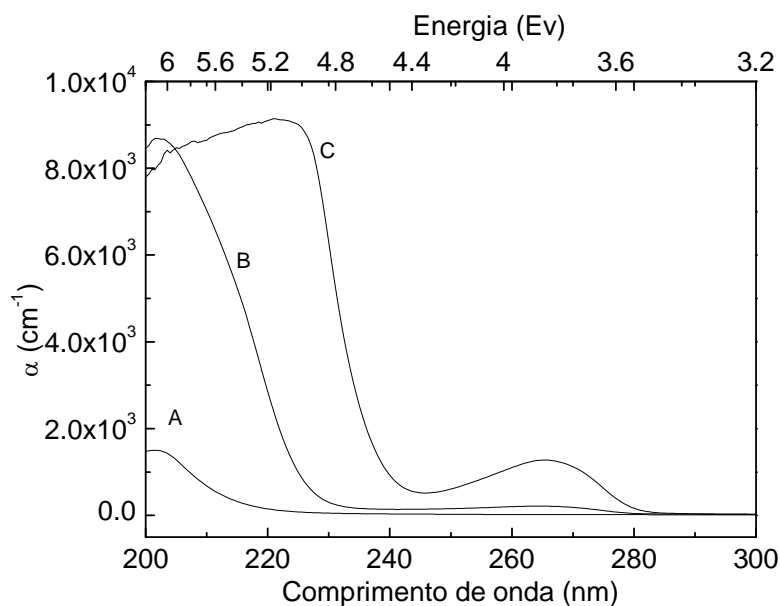


Figura 4.3. Espectros de absorção processados como filmes finos, mostrando o coeficiente de absorção de respectivamente, A) t-U(5000), B) t-U(5000)Ptes e C) t-U(5000)Dmdps.

O coeficiente de absorção máximo medido para o t-U(5000) é de $1,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para um comprimento de onda de 202 nm. A inclusão de Ptes e Dmdps induz um aumento de cerca de 80% do coeficiente de absorção na região do ultravioleta. De referir que a inclusão destes grupos aromáticos contribui, também, para um aumento da região de excitação, em particular para o t-U(5000)Dmdps, devido ao aparecimento de novas componentes a 222 e 265 nm.

Da análise anterior, podemos concluir que a inclusão dos grupos provenientes dos alcóxidos Ptes e Dmdps contribui para um aumento efectivo do coeficiente de absorção e para o surgimento de duas componentes de absorção a maiores comprimentos de onda (222 e 265 nm). Uma análise comparativa entre o t-U(5000)Ptes e o t-U(5000)Dmdps permite-nos concluir que a inclusão de Dmdps favorece a capacidade de absorção de luz na região do ultravioleta.

4.2 Fotoluminescência

As propriedades de fotoluminescência dos híbridos serão discutidas através de espectroscopia de emissão e de excitação em modo estacionário, espectroscopia resolvida no tempo e de medidas de decaimento de emissão.

4.2.1 Estado estacionário

A Figura 4.4.A mostra o espectro de emissão do t-U(5000), medido à temperatura ambiente, para diferentes comprimentos de onda de excitação (280-365 nm). Todos os espectros são formados por uma banda larga (295-530 nm), cujo máximo de emissão desvia para o vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação. Espectros de emissão similares foram observados em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como os di-ureasils [10, 22], os di-uretanosils [22, 23], e os mono/di-amidosils [13]. Por analogia, a origem da luminescência nos tri-ureiasils é atribuída a recombinações electrão/lacuna que ocorrem nos grupos ureia e em defeitos de oxigénio presentes nos domínios siliciosos [27, 48, 50]. Em particular, a região de menor energia é atribuída à absorção preferencial dos grupos NH das pontes de ureia e a região de maior energia é relativa aos domínios siliciosos no esqueleto silicioso, conforme detalhado a seguir.

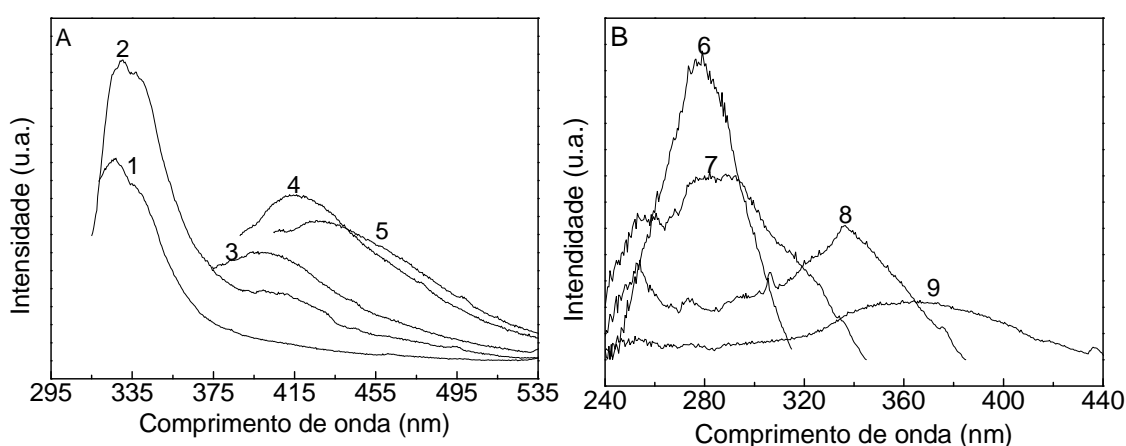


Figura 4.4. Espectros (300 K) de A: emissão e de B: excitação do t-U(5000), respectivamente, excitados a 1) 280 nm, 2) 300 nm, 3) 325 nm 4) 350 nm, 5) 365 nm e monitorados a 6) 330 nm, 7) 360nm, 8) 400nm, 9) 460 nm.

Os espectros de excitação mostrados na Figura 4.4 B foram monitorados ao longo da banda de emissão entre 330 e 460 nm. Para comprimentos de onda de monitorização entre 330 e 360 nm, os espectros são formados por uma banda centrada a 280 nm com uma largura a meia altura (*fwhm*) de 35,12 eV. Aumentando o comprimento de onda de monitorização, observa-se uma diminuição da intensidade relativa desta banda e o aparecimento de uma componente a maiores comprimentos de onda. Em particular, a variação do comprimento de onda de monitorização entre 360 e 460 nm induz uma variação do máximo de excitação entre 280 e 370 nm e uma diminuição da *fwhm* entre 35,12 e 15,04 eV. A presença de duas componentes no espectro de excitação foi já observada para materiais híbridos análogos, sendo a componente de maior comprimento de onda atribuída à excitação preferencial dos grupos NH das pontes de ureia e a de menor comprimento de onda associada aos domínios siliciosos [26, 40, 51].

A 12 K, as propriedades de fotoluminescência do híbrido t-U(5000) são semelhantes às descritas a 300K, com a excepção de um aumento da intensidade em cerca de 29 %, Figura 4.5.

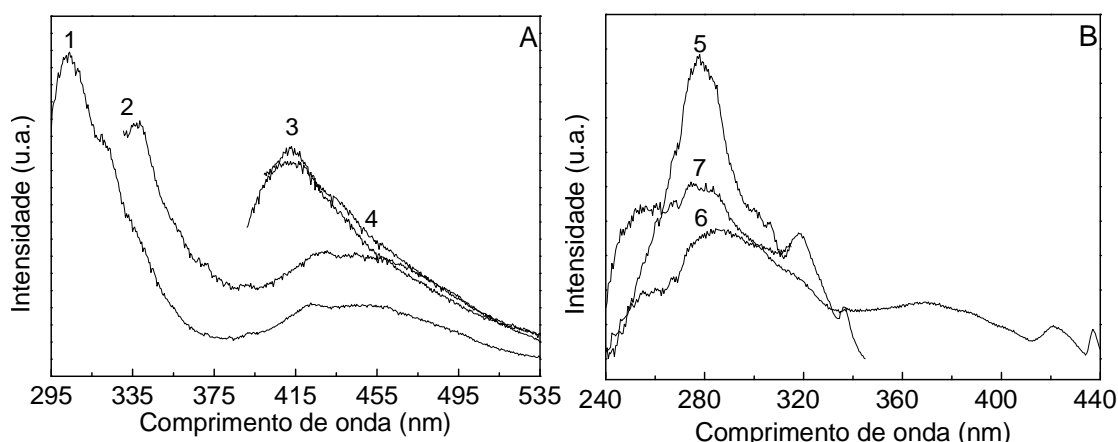


Figura 4.5. Espectros (12 K) A): emissão e de B): excitação de t-U(5000), respectivamente, excitados a 1) 280 nm, 2) 300 nm, 3) 350 nm 4) 365 nm e monitorados a 5) 330 nm, 6) 360nm, 7) 400nm.

Com o objectivo de determinar a dependência da energia de pico (E_p) e da *fwhm* das componentes de emissão associadas aos domínios siliciosos e ao grupo ureia, os espectros adquiridos à temperatura ambiente foram ajustados a funções do tipo Gaussiano (equação 3.1), conforme exemplificado na Figura 4.6.

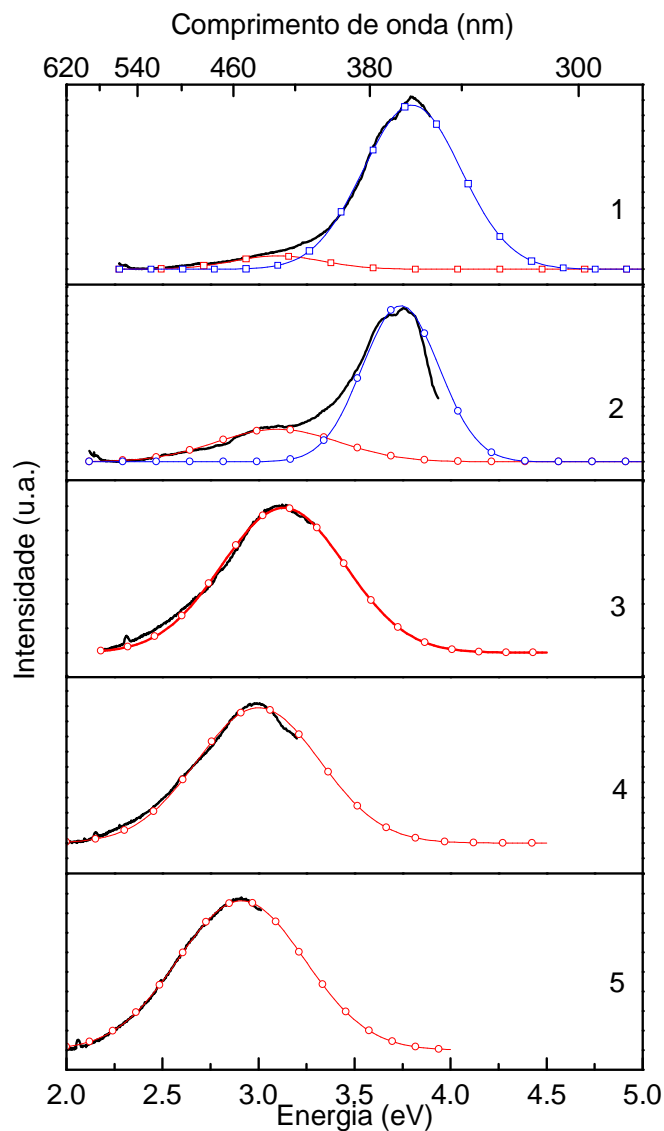


Figura 4.6. Espectros de emissão (300 K) do t-U(5000) para diferentes comprimentos de onda de excitação 1) 280nm, 2) 300nm, 3) 325nm, 4) 350nm, 5) 365nm. Os resultados do ajuste a uma 1 função Gaussiana e 2 funções Gaussianas cujos ajuste (linha e símbolos) são apresentados.

Para comprimentos de onda de excitação entre 325 e 365 nm, os espectros são bem modelados por uma função Gaussiana simples cujos máximos de emissão E_p e $fwhm$ são, aproximadamente, constantes. A primeira componente de emissão, conforme referido acima, é originada nos grupos ureia [27, 52, 53]. Para comprimentos de onda de excitação inferiores, surge uma segunda componente de emissão, a maiores energias, atribuída à presença de defeitos de oxigénio nos domínios siliciosos [27, 50, 53] (E_{Si} $fwhm_{Si}$). O método de ajuste para esta situação consistiu nos seguintes passos [54]:

1. O valor de E_{NH} e de $fwhm_{NH}$ foi fixado como constante.
2. O valor de E_{Si} foi considerado um parâmetro de ajuste livre.
3. O valor da $fwhm_{Si}$ foi considerado um parâmetro de ajuste livre com a restrição de ter uma variação inferior a 10 % no intervalo de comprimentos de onda de excitação seleccionado.

Os resultados do processo de ajuste da energia e largura a meia altura associados às componentes dos domínios siliciosos e grupos ureia estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Resultados do processo de ajuste da energia (E_{Si} e E_{NH}) e $fwhm$, da componente de emissão respectivamente associadas ao grupo de domínios siliciosos e grupo NH para o híbrido t-U(5000).

λ_{exc} (nm)	E_{pNH} (eV)	$fwhm_{NH}$	E_{pSi} (eV)	$Fwhm_{Si}$
280,00	$3,10 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	$3,80 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$
300,00	$3,10 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	$3,75 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$
325,00	$3,13 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$		
350,00	$3,00 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$		
365,00	$2,91 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$		

No sentido de estudar a contribuição dos alcóxidos Ptes e Dmdps na emissão, mostramos a seguir os espectros de emissão e excitação dos três híbridos a alta (300 K) e baixa (12 K) temperatura.

A Figura 4.7 A mostra os espectros de emissão t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps, medidos à temperatura ambiente, para diferentes comprimentos de onda de excitação. A Figura 4.7 B mostra a monitorização ao longo da banda de emissão.

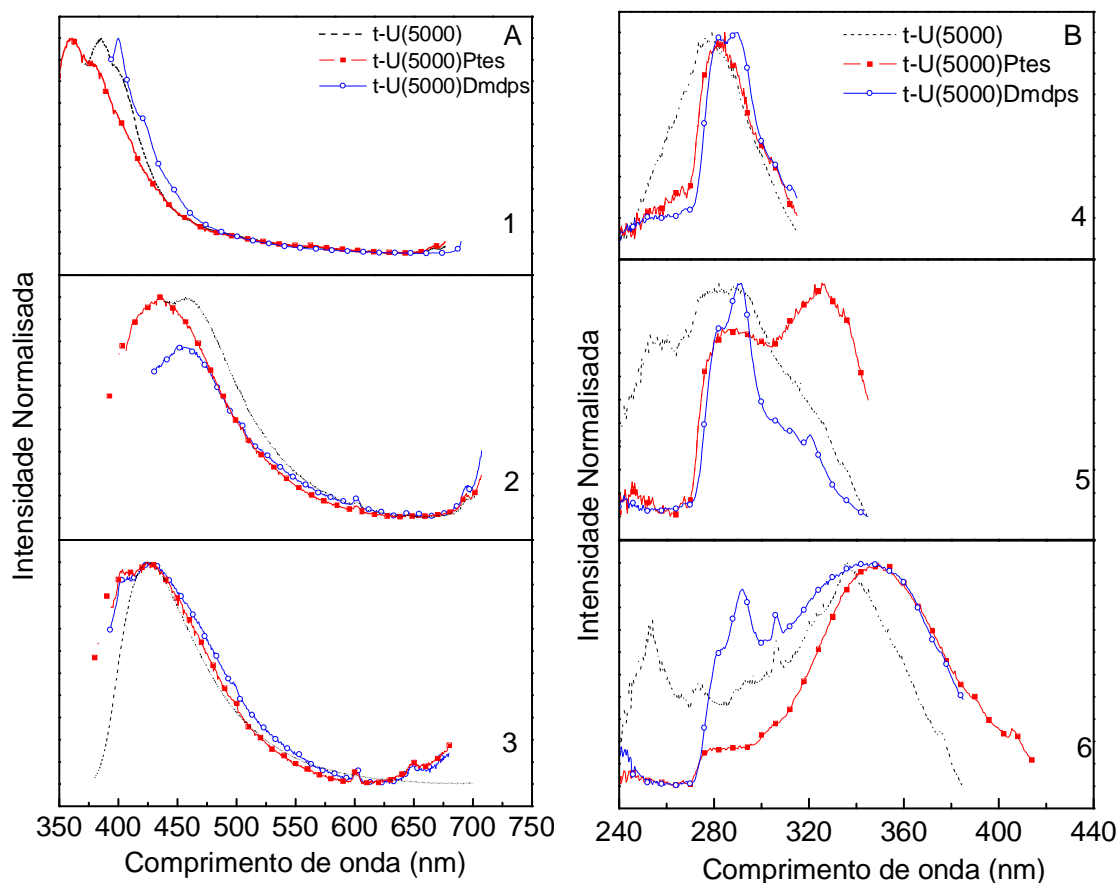


Figura 4.7. Espectros (300 K) de A) emissão B) excitação relativos aos comprimentos de onda 1) 280 nm, 2) 325 nm, 3) 365 nm, 4) 300 nm, 5) 360 nm e 6) 400 nm.

Quando observamos os espectros de emissão, Figura 4.7 A, dos híbridos t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps verificamos a presença de uma banda larga (300-600 nm) similar aquela observada para t-U(5000), cujo máximo de emissão desvia para o vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação tal como observado para o híbrido t-U(5000).

Os espectros de excitação Figura 4.7 B, foram monitorados ao longo da banda de emissão. Os espectros dos híbridos t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps apresentam uma banda larga assimétrica entre os 240 e os 440nm, desviada para o vermelho relativamente ao espectro do híbrido t-U(5000). Os espectros de excitação monitorados a 280 nm apresentam-se semelhantes entre si, no entanto, quando o comprimento de onda de emissão aumenta para 360 nm o espectro relativo ao híbrido t-U(5000)Ptes apresenta uma segunda componente a 325 nm.

A emissão e excitação destes híbridos a baixa temperatura, é apresentada na Figura 4.8.

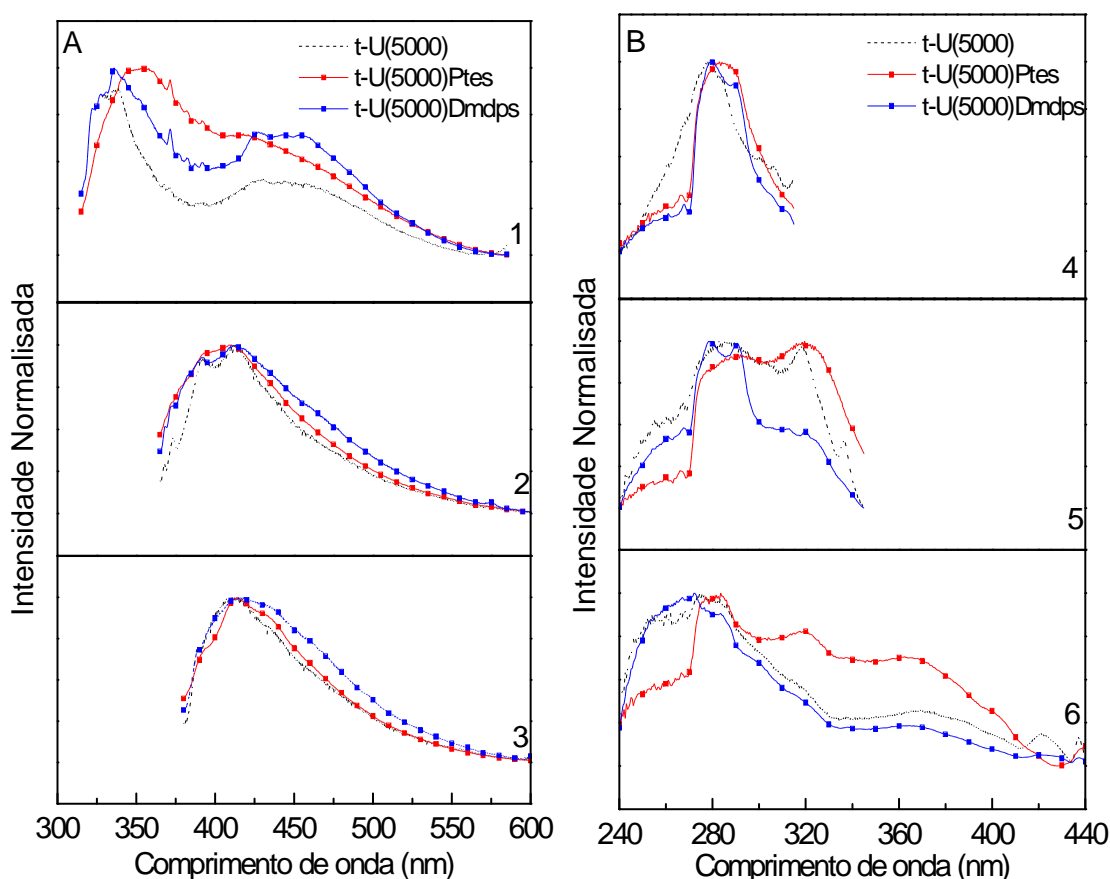


Figura 4.8. Espectros (12 K) de A) emissão relativos aos comprimentos de onda 1) 300 nm, 2) 350 nm e 3) 365 nm e B) monitorados a 4) 330 nm, 5) 360 nm e 6) 460 nm.

Os resultados obtidos a 12K para os espectros de emissão, Figura 4.8 A, mostram que os máximos de comprimentos de onda e as componentes existentes se mantêm, relativamente ao observado à temperatura ambiente, à excepção de um aumento da intensidade, em média de 49%, para o t-U(5000)Dmdps e 52% para o t-U(5000)Ptes.

No que respeita, aos espectros de excitação, os resultados obtidos a 12 K Figura 4.8 B, mostram que ocorreu uma mudança no máximo de excitação passando a ser 330 nm e 400 nm, respectivamente para o t-U(5000)Ptes e o t-U(5000)Dmdps. Verifica-se também, um desvio para o azul, ao contrário do que acontece para os espectros de excitação registados à temperatura ambiente.

Com o intuito de avaliar as características luminescentes dos cromóforos Ptes e Dmdps que foram incorporados no híbrido t-U(5000), mostramos os espectros de emissão à temperatura ambiente. As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os respectivos espectros.

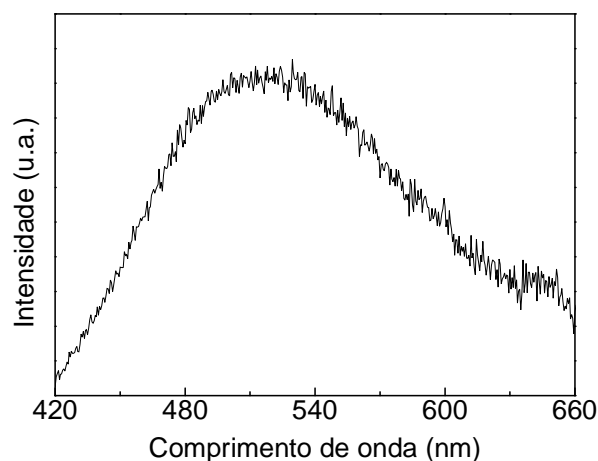


Figura 4.9. Espectros (300 K) de emissão do cromóforo Ptes, excitados a 365 nm.

A análise do espectro de emissão à temperatura ambiente do cromóforo Ptes, mostra que a curva de emissão encontra-se desviada para o vermelho relativamente à emissão do híbrido t-U(5000).

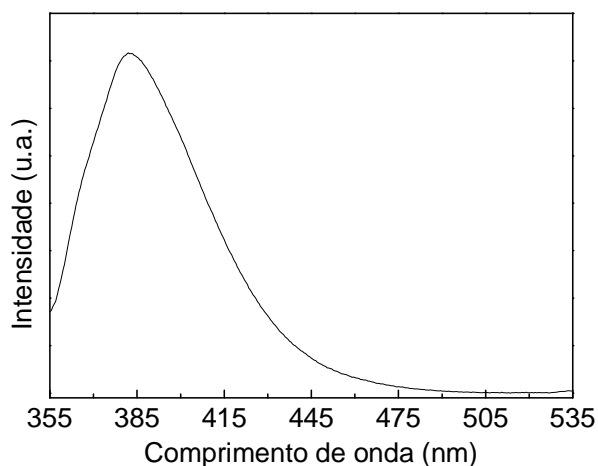


Figura 4.10. Espectros (300 K) de emissão do cromóforo Dmdps, excitados a 325 nm.

Relativamente ao cromóforo Dmdps, os espectros de emissão à temperatura ambiente revelam uma emissão na mesma região do híbrido t-U(5000).

Atendendo a que a emissão dos cromóforos se situa na mesma spectral do híbrido t-U(5000) não podemos, desde já excluir a sua contribuição para os espectros representados na Figura 4.7.

4.2.2 Espectroscopia de emissão resolvida no tempo

Com o objectivo de inequivocamente estudar o número de componentes de emissão e estimar a escala de tempo subjacente a cada uma, utilizou-se a técnica de espectroscopia resolvida no tempo a 300 K e a 12 K.

Para um comprimento de onda de excitação de 280 nm, e para atrasos temporais (SD) entre 0,05 e 50,00 ms, o espectro é formado, essencialmente, por uma componente de emissão centrada a 2,85 eV (435 nm), com uma fwhm de 16,2 eV, Figura 4.11 A. Para um comprimento de onda de excitação de 365 nm, Figura 4.11 B, e para atrasos temporais de $0,05 \leq SD \leq 5,00$ ms, o espectro mostra a presença de três picos centrados a 420, 453 e 488 nm, sobrepostos a uma banda larga centrada a 500 nm. Para atrasos temporais superiores $SD \geq 5,00$ ms apenas a banda larga é detectada. De acordo com a literatura, os picos estreitos estão associados ao domínio siliciosos e a banda larga à presença do grupo ureia [50].

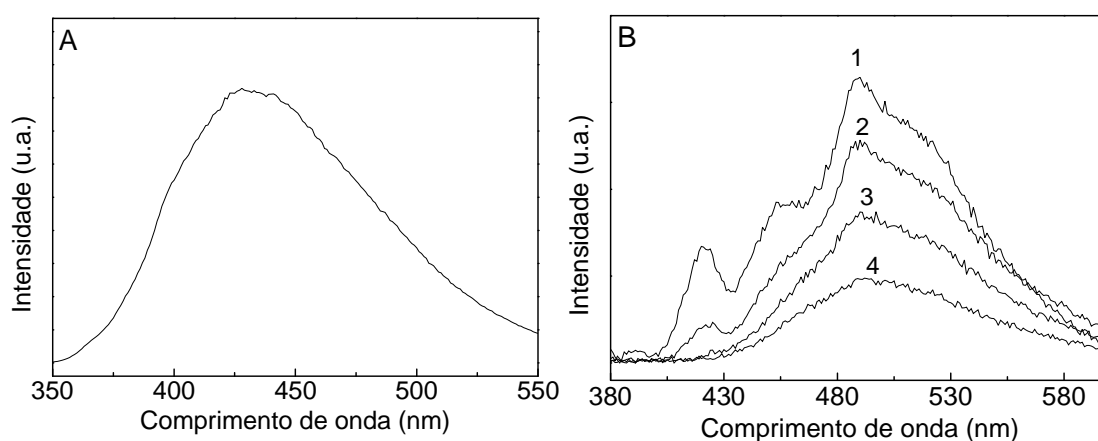


Figura 4.11. Espectros (12 K) de A) emissão resolvida no tempo excitada a 280 nm para o atraso de 20,00 ms e de B) emissão resolvida no tempo excitada a 365 nm do t-U(5000), para diferentes atrasos temporais de 1) 0,05 ms, 2) 5,00 ms 3) 20,00 ms e 4) 50,00 ms.

A escala de tempo subjacente às emissões detectadas em modo resolvido no tempo foi determinada através da medição das curvas de decaimento da emissão. A Figura 4.12 apresentam as curvas de decaimento do híbrido t-U(5000), medidas a 12K, para os comprimentos de onda de excitação de 365 nm e monitorização a 420 e 520nm.

A intensidade, $I(t)$, de todos os híbridos, decai com o tempo, t , de acordo com uma função exponencial simples (equação 4.3).

$$I(t) = I_0 \exp [(t - t_0)/\tau] \quad (4.3)$$

onde t_0 corresponde ao atraso inicial, I_0 é uma constante correspondente ao valor da intensidade para $t = t_0$ e τ é o tempo de vida do estado emissor.

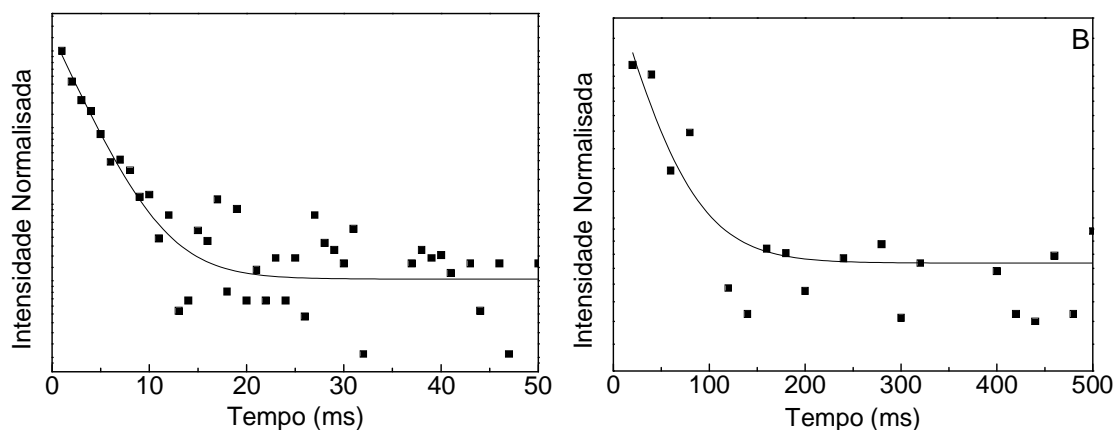


Figura 4.12. Curvas de decaimento (12K) de t-U(5000), excitadas a 365 nm e monitorados respectivamente a 420 e 520 nm. A linha a cheio representa o ajuste a uma função do tipo exponencial simples, $r^2 > 0,99$.

A Tabela 4.2 apresenta, para os diferentes comprimentos de onda de monitorização o respectivo tempo de vida.

Tabela 4.2. Tempos de vida (12K) do híbrido t-U(5000) obtidos para diferentes comprimentos de onda de monitorização, excitados a 365 nm.

$\lambda_{\text{emissão}} \text{ (nm)}$	$\tau \text{ (ms)}$
420	$3,52 \pm 0,20$
520	$38,48 \pm 12,80$

A Figura 4.13 mostra as curvas de decaimento medidas à temperatura ambiente utilizando uma excitação de 390 nm.

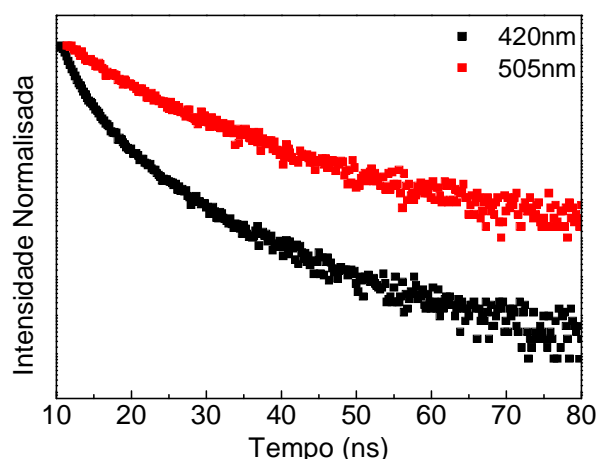


Figura 4.13. Curva de decaimento (300K) de t-U(5000), com excitação a 390 nm e monitorado para os diferentes comprimentos de emissão.

Para o híbrido t-U(5000) podemos observar um comportamento não exponencial. Os tempos de vida foram calculados considerando-se a média do tempo de vida através da determinação da área sob a curva. O tempo de vida médio foi calculado de acordo a equação 4.4 [55]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t) t(dt)}{\int_{t_1}^{t_2} I(t) (dt)} \quad (4.4)$$

onde $t_1 = 0$ e t_2 define o intervalo de decaimento. Na Tabela 4.3 apresentamos os valores médios dos tempos de vida para os t-U(5000).

Tabela 4.3. Tempos de vida (300K) para o híbrido t-U(5000) obtidos para diferentes comprimentos de onda de monitorização, excitados a 390 nm.

	λ_{em} (nm)	τ (ns)
t-U(5000)	420	26,20±0,23
	505	30,16±0,23

Para os híbridos t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps a emissão resolvida no tempo, Figura 4.14, foi realizada com diferentes atrasos temporais ($0,05 < SD < 50,00$ ms).

Para um comprimento de onda de excitação de 365 nm e para atrasos temporais curtos ($SD > 0,05$ ms) o espectro mostra a presença de três picos centrados a 425nm, 455nm e 488nm, para atrasos temporais elevados ($SD > 5,00$ ms) detecta-se apenas o ultimo pico

centrado a 488nm. Este comportamento é semelhante ao t-U(5000), onde os picos como já referido estão associados aos domínios siliciosos e a banda ao grupo ureia.

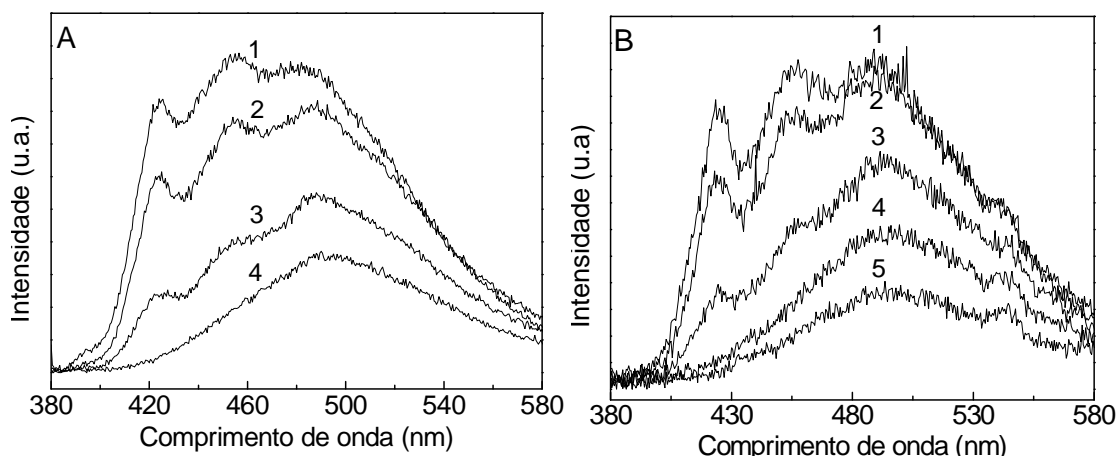


Figura 4.14. Espectros (12 K) para os híbridos para os híbridos A) t-U(5000)Ptes e B) t-U(5000)Dmdps de emissão resolvida no tempo excitados a 365 nm, para diferentes atrasos temporais 1) 0,05 ms, 2) 1,00 ms, 3) 5,00 ms, 4) 20,00ms e 5) 50,00ms.

Estes resultados mostram que apesar da inclusão dos cromóforos Ptes e Dmdps a emissão no t-U(5000) Ptes e t-U(5000)Dmdps é, essencialmente formada pela contribuição das componentes associadas aos grupos ureia e domínios siliciosos.

Para um comprimento de onda de excitação de 390 nm e para atrasos temporais curtos ($SD > 80$ ns) o espectro mostra a presença de três picos centrados a 425nm, 455nm e 488nm, para atrasos temporais elevados ($SD > 110$ ns) detecta-se apenas o ultimo pico centrado a 488nm.

O valor do tempo de vida associado aos grupos ureia e domínios siliciosos foi medido à temperatura ambiente. A Figura 4.15, apresenta as curvas de decaimento para o híbrido t-U(5000)Ptes, utilizando uma excitação de 390 nm.

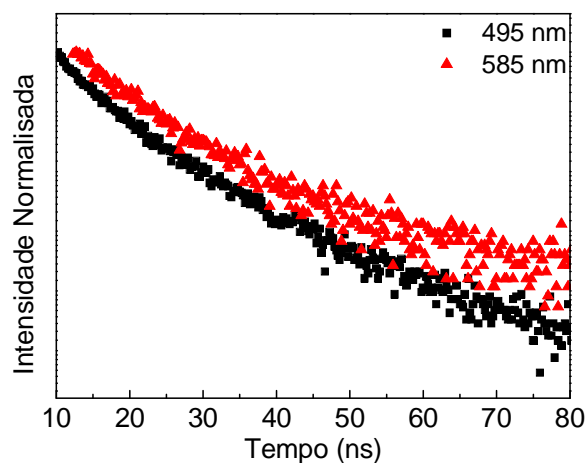


Figura 4.15. Curva de decaimento (300 K) de t-U(5000)Ptes, com excitação a 390 nm e monitorado a 495 e 585 nm.

Para o híbrido t-U(5000)Dmdps foram medidas as curvas de decaimento apresentadas na Figura 4.16.

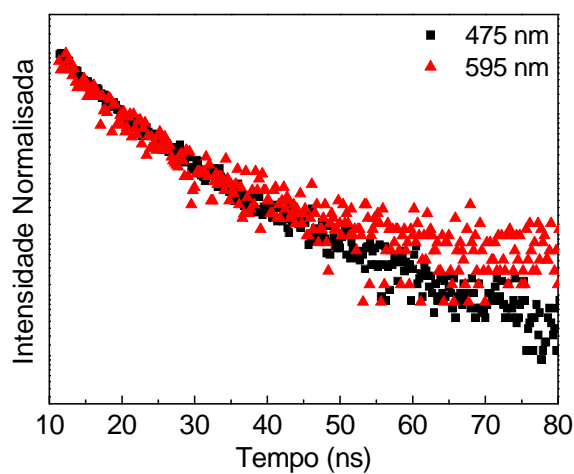


Figura 4.16. Curva de decaimento (300 K) do híbrido t-U(5000)Dmdps, com excitação 390 nm e monitorado a 475 e 595 nm.

Na Tabela 4.4 apresentamos os valores médios dos tempos de vida para os híbridos t-U(5000)Ptes e T-U(5000)Dmdps com uma excitação de 390 nm.

Tabela 4.4. Tempos de vida (300K) obtidos para diferentes comprimentos de onda de emissão para t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps, excitados a 390 nm.

	λ_{em} (nm)	τ (ns)
t-U(5000)Ptes	495	25,36±0,23
	585	34,36±0,23
t-U(5000)Dmdps	475	26,87±0,23
	595	39,55±0,23

A fim de interpretar a contribuição dos cromóforos nas propriedades de fotoluminescência mostramos dois diagramas de energia, Figura 4.17 e 4.18 onde se identificam os níveis de energia activos na absorção e na emissão.

Para os híbridos objecto do nosso estudo, o valor médio dos níveis energéticos responsáveis pela absorção de energia foram estimados a partir do valor máximo das bandas no espectro de absorção, Figura 4.7. Os níveis energéticos identificados com a emissão foram determinados a partir dos resultados do ajuste. A largura estimada para cada nível energético corresponde ao valor *fwhm* experimental. Os níveis energéticos dos cromóforos Ptes e Dmdps foram determinados usando como composto modelo estes cromóforos isolados, Figuras 4.9 e 4.10.

As setas a cheio no sentido ascendente e descendente representam, respectivamente, a absorção e a emissão. As setas a tracejado identificam possíveis caminhos de transferência de energia.

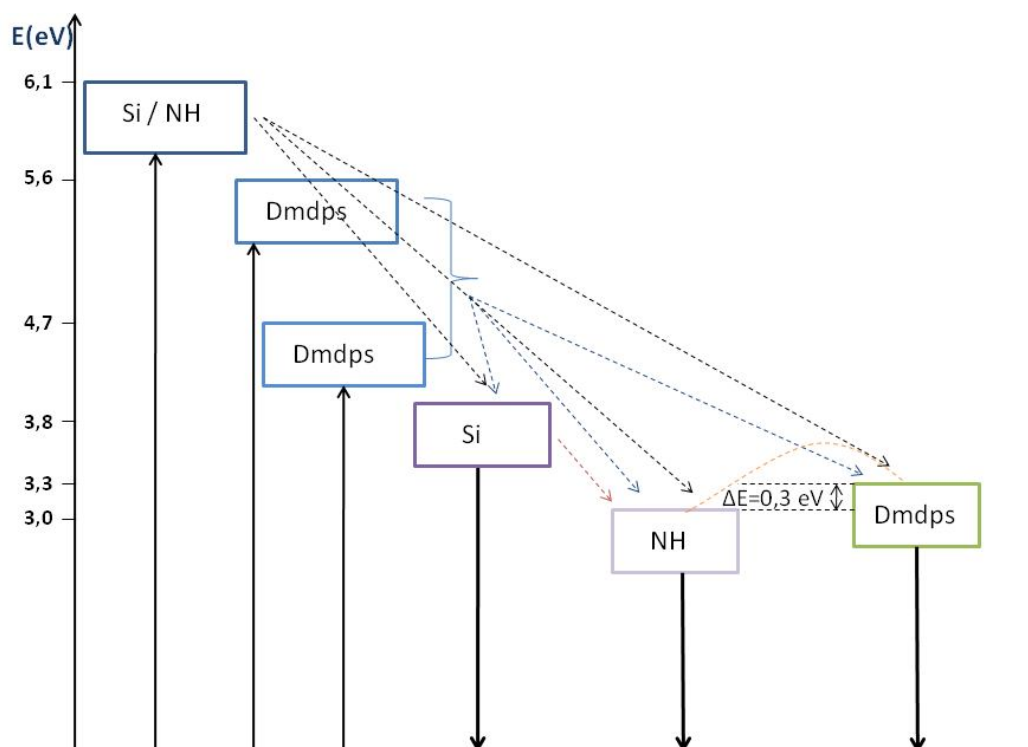


Figura 4.17. Diagrama de Energia relativos à absorção e emissão relativamente ao híbrido t-U(5000)Dmdps e respectivo cromóforo.

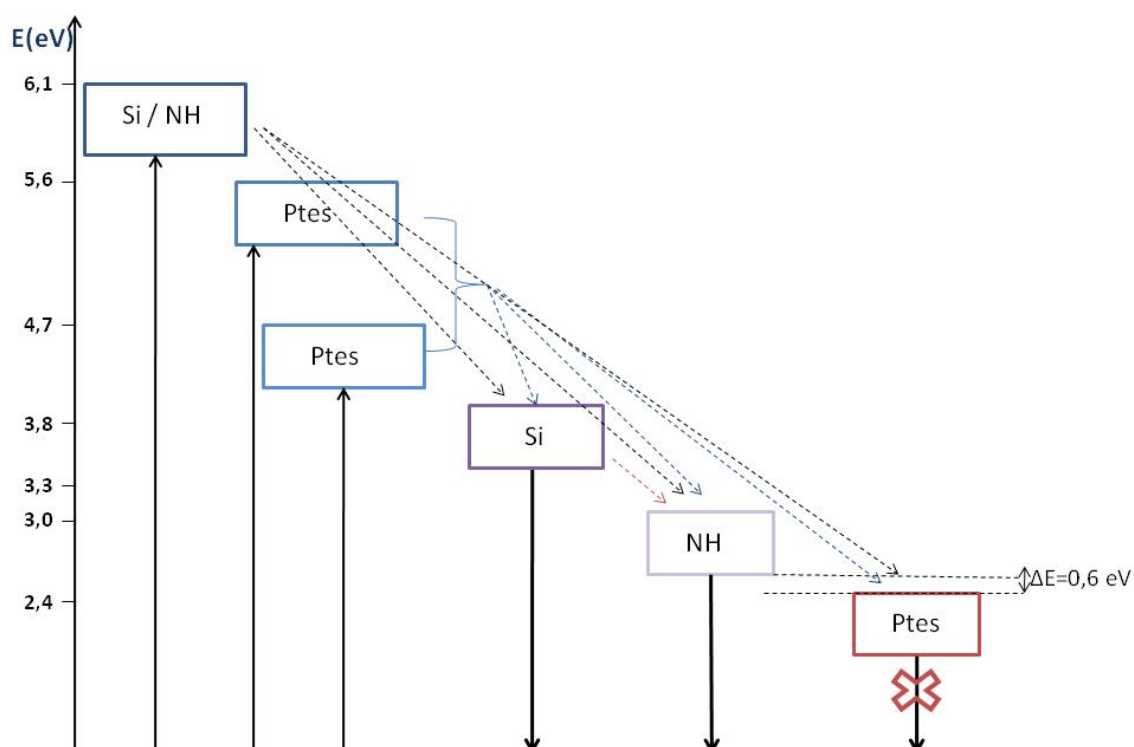


Figura 4.18. Diagrama de Energia relativos à absorção e emissão relativamente ao híbrido t-U(5000)Ptes e respectivo cromóforo.

A análise deste diagrama permite-nos identificar possíveis origens para a contribuição dos cromóforos Ptes e Dmdps nas propriedades de emissão.

Em particular, i) no aumento do coeficiente de absorção e ii) na ausência de emissão destes cromóforos.

Em relação ao primeiro ponto, observa-se que os estados excitados dos cromóforos se situam numa região onde o tri-ureiasil não dopado não absorve contribuindo, como tal, para um aumento da capacidade de absorção do híbrido.

Quanto ao ponto ii), analisamos em separado a contribuição dos dois cromóforos. O nível energético do emissor Dmdps situa-se 0,3 eV acima do nível emissor associado ao grupo NH sendo de esperar que ocorra transferência de energia efectiva de Dmdps para o grupo NH inibindo a emissão intrínseca do Dmdps quando incorporado no t-U(5000).

No que diz respeito ao nível intrínseco do Ptes este tem uma energia inferior em 0,6 eV em relação ao nível de energia do t-U(5000) associado aos grupos NH. Ainda que este facto impossibilite a transferência efectiva entre o Ptes e os níveis do t-U(5000) sendo os níveis de energia do grupo ureia e domínios silíciosos mais próximos dos estados excitados a probabilidade de transferência para nível emissor do Ptes no t-U(5000) é diminuída.

4.2.3 Quantificação da fotoluminescência

4.2.3.1 Rendimento quântico

As propriedades de emissão dos tri-ureiasils foram quantificadas através da medição do rendimento quântico absoluto, usando uma esfera integradora. O rendimento quântico absoluto de emissão é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos.

A Tabela 4.5 mostra o rendimento quântico absoluto da emissão para os tri-ureiasils, relativo a diferentes comprimentos de onda de excitação, o erro associado é aproximadamente 0,01. Com esta gama de excitação pretendemos englobar toda a região espectral de absorção destes materiais.

Tabela 4.5. Valores absolutos do Rendimento Quântico de emissão excitados com diferentes comprimentos de onda com um erro de 0,01.

	280nm	330nm	350nm	360nm	380nm	400nm	420nm
t-U(5000)	0,01	0,03	0,02		0,01		<0,01
t-U(5000)Ptes	0,02	0,04		0,08		0,1	0,03
t-U(5000)Dmdps	0,04	0,03	0,05		0,07	0,05	0,01

Os híbridos revelam diferentes variações de Φ em função do comprimento de onda de excitação. O híbrido emissor de luz branca com maior eficiência é o t-U(5000)Ptes, cujo valor máximo é de $0,1 \pm 0,01$ para um comprimento de onda de excitação de 380 e 400 nm.

O t-U(5000)Dmdps apresenta um rendimento quântico, superior ao t-U(5000), no entanto inferior ao t-U(5000) Ptes. O comprimento de onda que maximiza o rendimento quântico compreende os 360 nm e os 380 nm e correspondente a 0,07.

O híbrido com menor eficiência é o t-U(5000), cujo valor máximo é de 0,03 para um comprimento de onda de excitação de 330nm.

O baixo rendimento quântico detectado para os tri-ureiasils, quando comparado com o valor medido para os di-ureiasils (0,7-10,0) [44], pode estar relacionado com as forças das ligações de hidrogénio estabelecidas entre os grupos amida-amida. A presença de fortes ligações de hidrogénio contribui para a localização do próton, dificultando a transferência induzida dos átomos de hidrogénio entre os grupos NH [26, 56].

Assim sendo a incorporação dos cromóforos Ptes e Dmdps aumenta o rendimento quântico de emissão do híbrido t-U(5000), devido à maior capacidade de absorção e consequentemente de emissão.

4.2.3.2 Coordenadas de cor

Com o intuito de tornar possível a comparação da cor de emissão dos tri-ureiasils em análise, calculamos as coordenadas cor (x,y) através de um sistema criado em 1931, pela *Commission International de L'Éclairage* (CIE), (descrito no anexo I).

As coordenadas de cor (x,y) foram calculadas para os três híbridos (t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps. A Figura 4.19, apresenta o diagrama de cromaticidade à temperatura ambiente para o t-U(5000). As coordenadas de cor dos restantes híbridos são idênticas, não sendo representadas para aumentar a clareza do diagrama.

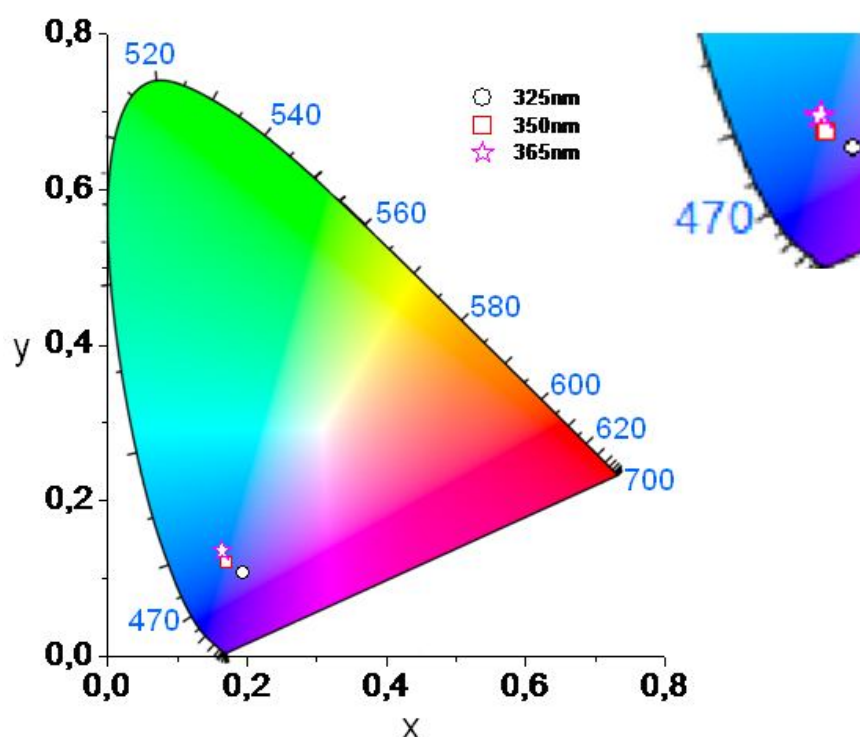


Figura 4.19. Diagrama de cromaticidade CIE (1931) para a emissão, à temperatura ambiente do híbrido t-U(5000). A Figura inserida mostra uma ampliação do diagrama de cromaticidade na região da emissão do híbrido.

As coordenadas de cor foram calculadas para o espectro de emissão medido à temperatura ambiente sob excitação dos comprimentos de onda relativos a 325, 350 e 365 nm. Estes híbridos apresentam coordenadas de cor na região do violeta-azulado. À medida que o comprimento de onda de excitação aumenta ocorre um desvio para o azul.

A variação da temperatura é um dos factores que podemos controlar, permitindo a sintonização da cromaticidade da emissão. À temperatura de 12K não surge alteração significativa das coordenadas de cor obtidas.

Na Tabela 4.6 indicada as coordenadas de cor calculadas a 300 K, para diferentes comprimentos de onda de excitação, relativamente aos três híbridos.

Tabela 4.6. Coordenadas de cor (x,y) da emissão medida a 300 K a diferentes comprimentos de onda de excitação, λ_{exc} (nm), para t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.

	λ_{exc}	x	y
t-U(5000)	325	0,195	0,107
	350	0,171	0,121
	365	0,164	0,135
t-U(5000)Ptes	325	0,186	0,084
	350	0,167	0,098
	365	0,163	0,113
t-U(5000)Dmdps	325	0,228	0,188
	350	0,175	0,127
	365	0,177	0,138

4.2.3.3 Fotodegradação

A fotodegradação na região UV foi analisada monitorando a intensidade de emissão sob excitação contínua a 280 nm. As medidas de emissão obtidas foram registradas a 300 K à pressão atmosférica.

O estudo da fotoestabilidade foi realizado para o comprimento de onda referido para os três híbridos. Os híbridos ficaram expostos durante 8 horas, tendo sido monitorados em tempo real. A Figura 4.20 mostra a intensidade de emissão integrada em função da exposição à radiação UV para os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.

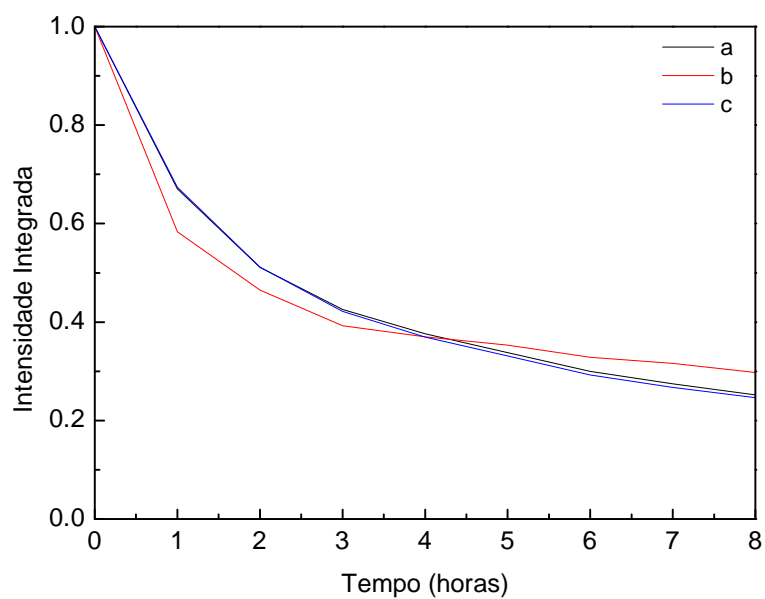


Figura 4.20. Intensidade de emissão em função do tempo de exposição para os híbridos a) t-U(5000), b) t-U(5000)Ptes e c) t-U(5000)Dmdps.

Os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps são instáveis quando expostos a radiação UV prolongada, apresentando uma degradação da intensidade de emissão em respectivamente 65%, 60% e 65% ao final de 4 horas de irradiação, permanecendo constante a partir deste momento. O híbrido t-U(5000) e t-U(5000)Dmdps apresentam uma intensidade de emissão em função do tempo, muito similar.

5. Conclusões e perspectivas futuras

Foi preparado via sol-gel um novo híbrido orgânico-inorgânico designado por t-U(5000), este composto é constituído por uma parte orgânica de cadeias de polioxietileno ramificadas em três extremidades e uma parte inorgânica constituída por um esqueleto silicioso, estas duas componentes ligam-se covalentemente através de grupos ureia.

No sentido de maximizar as propriedades de absorção de luz na região ultravioleta e o rendimento quântico de emissão, foi incorporado ao tri-ureiasil t-U(5000) os alcóxidos Ptes e Dmdps.

Os dados de Difraccção de raios-X revelaram que os híbridos são amorfos. Ocorre uma diminuição no tamanho dos domínios siliciosos bem como da distância que os separa aquando da incorporação dos alcóxidos Ptes e Dmdps.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é muito similar à reportada anteriormente para os di-ureiasils.

A análise termogravimétrica em conjunto com a espectroscopia de absorção no infravermelho, leva-nos a crer que existam solventes incorporados na matriz do híbrido que não conseguem ser eliminados apenas com vácuo, ocorrendo uma perda de massa em torno de 200 °C possivelmente associada à degradação da parte orgânica do híbrido.

Todos os híbridos à temperatura de 300 K apresentam uma emissão na região violeta - azulado do diagrama de cromaticidade associada à sobreposição de duas componentes, relativas ao grupo NH das pontes de ureia e aos nanodomínios do esqueleto silicioso.

O tempo de vida das componentes associadas aos grupos NH e aos domínios siliciosos é, respectivamente 30 ns e 26 ns.

À temperatura de 12 K a emissão em estado estacionário tem as mesmas características observadas à temperatura ambiente, notando-se, no entanto, maior intensidade de emissão e um aumento na escala de tempo subjacente a cada emissão. Em particular, o tempo de vida associado à emissão originária nos grupos ureia é de $38 \pm 12,82$ ms e $3 \pm 0,20$ ms para os domínios siliciosos.

O estudo da fotoestabilidade revelou que os materiais apresentam degradação da intensidade de emissão sob iluminação UV, ao final de 8 horas de irradiação revelou que os materiais não são estáveis quando sujeito a radiação UV, apresentando uma fotodegradação

total ao fim de 4 horas de irradiação ocorre degradação de respectivamente 65%, 60% e 65% para os híbridos t-U(5000), t-U(5000)Ptes e t-U(5000)Dmdps.

A adição dos alcóxidos Ptes e Dmdps contribuiu para um aumento do coeficiente de absorção numa ordem de grandeza. Ocorre uma transferência de energia eficiente entre os estados excitados do alcóxido Ptes e Dmdps. Para além disso o híbrido t-U(5000)Ptes apresenta um rendimento quântico superior.

Perspectivas futuras

Desenvolver novos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos com melhor transparência e propriedades térmicas e mecânicas melhoradas, usando o método sol-gel.

Processamento na forma de xerogel, filmes finos e fibras.

Preparar híbridos orgânicos-inorgânicos incorporando iões lantanídeos.

Caracterização da relação entre o tipo de processamento e a estrutura local dos híbridos e entre estes dois factores e as correspondentes propriedades de fotoluminescência.

Referências bibliográficas

- [1] L.D.Carlos, R.A.S. Ferreira, *Hybrid materials synthesis characterization and applications*, Guido Kickelbick ed., 2007.
- [2] L.D. Carlos ,*et al.*, "Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future," *Advanced Materials*, 2009.
- [3] P. Judeinstein e C. Sanchez, "Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity," *J. Mater. Chem.*, 1996.
- [4] I. Hazan, M. Rummel, U.S.Patent, N°5, 1992.
- [5] D. Tian, *et al.*, "Biodegradable and biocompatible inorganic-organic hybrid materials: 4. Effect of acid content and water content on the incorporation of aliphatic polyesters into silica by the sol-gel process," *Polymer*, 1999.
- [6] D. C. Jagger, *et al.*, "The reinforcement of dentures," *Journal of Oral Rehabilitation*, 1999.
- [7] Sónia S. Nobre, R. A. S. Ferreira, Man, M.W.C, L. D. Carlos, "Efficient spectrally dynamic blue-to-green emission of bipyridine-based bridged silsesquioxanes for solid-state lighting," *Physic status solidi*, 2010.
- [8] F.R. Hartley, P.N. Vezey, "Adv. Organomet. Chem.", 1977.
- [9] V. de Zea Bermudez, *et al.*, "Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra," *Chem. Mater.*, 1999.
- [10] L.D.Carlos; R.A.S. Ferreira; I. Orion; V. de Zea Bermudez; J. Rocha, "Sol gel derived nanocomposite hybrids for full colour displays," *Journal of Lumine*, 2000.
- [11] A.P.A.MARQUES, *et al.* "Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films," *Solid State Chem.* , 2005.
- [12] T. THONGTEM, *et.al* "Characterization of MMoO₄ (M=Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation," *Mater. Lett.*, 2007.
- [13] G. Schottner, "Hybrid sol-gel-derived polymers: Applications of multifunctional materials," *Chem. Mater.*, 2001.
- [14] S.D.Lee, G.H.Hsiue, C.Y.Kai, P.C.T.Chan, "P. C. T. Chang," *Biomaterials*, 1996.
- [15] H. Wolter, *et al.*, "Multifunctional (Meth)Acrylate Alkoxysilanes a New Type of Reactive Compounds," *Better Ceramics through Chemistry V*, 1992.
- [16] H. Wolter, *et al.*, "New Inorganic-Organic Copolymers (Ormocer(R)S) for Dental Applications," *Better Ceramics through Chemistry Vi*, 1994.
- [17] D. Skrtic, *et al.*, "Dental composites based on hybrid and surface-modified amorphous calcium phosphates," *Biomaterials*, 2004.
- [18] B. Schaudel, *et al.*, "Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic-inorganic matrices with very fast photochromic responses," *J. Mater Chem*, 1997.
- [19] B. Lebeau, *et al.*, "Design, characterization, and processing of hybrid organic-inorganic coatings with very high second-order optical nonlinearities," *Chem. Mater*, 1997.
- [20] A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Acc. Chem. Res.*, 2000.
- [21] P. S. Andre, *et al.*, "Organic-inorganic hybrid materials towards passive and active architectures for the next generation of optical networks," *Optical Materials*, 2010.
- [22] V. Bekiari e P.Lianos, *Chem Mater*, 1998.
- [23] V. Bekiari e P. Lianos, *Langmuir*, 1999.
- [24] L. D. Carlos, *et al.*, "Sol-gel derived nanocomposite hybrids for full colour displays," *J. Luminescence*, 2000.
- [25] L. D. Carlos, *et al.*, "Full-color phosphors from amine-functionalized crosslinked hybrids lacking metal activator ions," *Adv. Func. Mater.*, 2001.
- [26] R. A. S. Ferreira L. D. Carlos, R. N. Pereira, M. Assunção, V. de Zea Bermudez, *J. Phys. Chem. B.*, 2004.

- [27] Sónia S. Nobre, *J. Phys. Chem. C*, 2006.
- [28] C. J. Brinker e. G. W. Scherer, *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [29] Functional Hybrid materials, P. Gomez-Romero, C. Sanchez, Editors, Wiley Interscience, New York, 2003.
- [30] R. Aelion, *et al.*, "Hydrolysis of Ethyl Silicate," *Journal of the American Chemical Society*, 1950.
- [31] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley: New York, 1979).
- [32] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950.
- [33] C. J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solids* 1988.
- [34] B. Assink, *et. al. J. Non-Crystalline Solids* 1988.
- [35] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Chem. Mater.*, 1999.
- [36] C. J. Brinker, " " *J. Non-Crystalline Solids*, 1988.
- [37] R. A. Assink e B. D. Kay, "Sol-Gel Kinetics .1. Functional-Group Kinetics," *J. Non-Crystalline Solids*, 1988.
- [38] L. D. Carlos, *et al.*, "Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 2. Blue-light emission," *Chem. Mater.*, 1999.
- [39] L. D. Carlos, *et al.*, "Photoluminescence and quantum yields of organic/inorganic hybrids prepared through formic solvolysis," *Optical Materials*, 2008.
- [40] Lianshe Fu, *et al.*, "Photoluminescence and quantum yields of urea and urethane cross-linked nanohybrids derived from carboxylic acid solvolysis," *Chem. Mater.*, 2004.
- [41] V. de Zea Bermudez, *et al.*, "Structure and photoluminescence of di-amidosil nanohybrids incorporating europium triflate," *Journal of Alloys and Compounds*, 2008.
- [42] Sónia S. Nobre, *et al.*, "Photoluminescence of Eu(III)-doped lamellar bridged silsesquioxanes self-templated through a hydrogen bonding array," *J. Mater. Chem.*, 2008.
- [43] V. de Zea. Bermudez, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, L. Marques, M. Assunção, "Sol Gel Derived Urea Cross-Linked Organically Modified Silicates. 2. Blue-Light Emission," *Chem. Mater.*, 1999.
- [44] Lianshe Fu, *et al.* "Photoluminescence and Quantum Yields of Urea and Urethane Cross-Linked Nanohybrids Derived from Carboxylic Acid Solvolysis," *Chem. Mater.*, 2004.
- [45] R. A. S. Ferreira, *et al.* "Photoluminescence and quantum yields of organic/inorganic hybrids prepared through formic acid solvolysis," *Optical Materials*, 2008.
- [46] Sónia S. Nobre, *et al.* "Structure and photoluminescence of di-amidosil nanohybrids incorporating europium triflate," *J. Alloys and compounds*, 2008.
- [47] E. Pecoraro, *et al.*, "Photoluminescence of bulks and thin films of Eu³⁺-doped organic/inorganic hybrids," *Journal of Alloys and Compounds*, 2008.
- [48] L.D.Carlos, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004.
- [49] R.A.S. Ferreira, *et al.*, "Enhanced photoluminescence features of Eu³⁺ -modified di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids," *Optical Materials*, 2010.
- [50] R. A. S. Ferreira, *et al.*, *Adv.Funct. Mater*, 2001.
- [51] S. C. Nunes, *et al.*, "Structure and photoluminescent features of di-amide cross-linked alkylene siloxane hybrids," *Journal of Materials Chemistry*, 2005.
- [52] G.Schottner, *Chem. Mater*, 2001.
- [53] R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, R. N. Pereira, M. Assunção, V. de Zea Bermudez, *J. Phys. Chem. B.*, 2004.
- [54] R. A. S. Ferreira, *TSF*, 1999.
- [55] *Phosphor Handbook*, W. M. Yen and S. Shionoya ed. vol. 14, 1999.
- [56] R. A. S. Ferreira, *et al.*, *Chem. Mater*, 2004.

6. Anexo I

I- Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos nas moléculas. É uma técnica de caracterização não poluente, não necessita de pessoal especializado para operar e é versátil.

Um espectro de infravermelho é obtido pela passagem de radiação infravermelha através da amostra, a luz transmitida revela a quantidade de energia que foi absorvida para cada comprimento de onda, usando uma transformada de Fourier que mede os comprimentos de onda todos de uma vez [A1, A2, A3].

Obtêm-se assim um espectro que mostra a absorvância ou transmitância da amostra em função do número de onda na zona do infravermelho, a espectroscopia de infravermelho mais utilizada visa a região do infravermelho médio ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$).

A análise das vibrações revela informação sobre a estrutura molecular da amostra, isto porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências de vibração específicas, que variam de acordo com a estrutura, composição e modo de vibração da amostra [A1, A2, A3].

Condições Experimentais

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registados num espectrómetro Unicam Research Series, modelo 7000 FTIR. Os espectros foram registados à temperatura ambiente, no intervalo de frequências correspondente à região ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$), com uma resolução máxima de 4 cm^{-1} e 64 varrimentos.

Para preparar as pastilhas, foram adicionados 2mg de híbrido e dispersas em 175 mg de brometo de potássio (KBr), a mistura foi colocada num molde com diâmetro de 13 milímetros e sujeitas a uma pressão de 5 toneladas durante 10 minutos seguida de 10 toneladas durante 5 minutos originando assim pastilhas. Antes de fazer as medidas, as pastilhas foram sujeitas a vácuo a fim de reduzir os níveis de água e solvente adsorvidos.

Para avaliar os componentes espectrais recorreu-se ao procedimento de ajuste dos mínimos quadrados utilizando-se o software PeakFit (Jandel Corporation, 2591 Rerner

Boulevard, San Rafael, CA 94901, EUA). A correcção da linha de base foi utilizada com uma tolerância de 3%.

II- Ressonância magnética nuclear

RMN de estado Sólido

A ressonância magnética nuclear, RMN, estuda as transições entre diferentes níveis nucleares, quando estes são submetidos a um campo magnético externo. Estas transições são introduzidas por radiações na região da radiofrequência ($\lambda=1-100\text{m}$), podendo ocorrer uma transição do nível de energia de spin nuclear mais baixo para um nível de energia mais alto – absorção [A4, A5].

A mais-valia da espectroscopia de RMN como ferramenta analítica baseia-se no facto de as frequências e as intensidades observadas no espectro de RMN dependerem da estrutura molecular e conformação da amostra [A5].

A espectroscopia de RMN de estado sólido permite analisar as amostras no seu estado natural, é uma técnica não destrutiva e permite obter informações sobre a cristalinidade do material [A4, A5].

Nos espectros de RMN de ^{29}Si -MAS é possível saber as proporções das diferentes espécies de silícios presentes no material.

Os ambientes locais em torno de Si são identificados de acordo com a notação convencional T_n , onde $n=1,2,3$ é o número de átomos de silício ligados a átomos de oxigénio [10, 40]. As diferentes espécies de silício possuem desvios químicos, δ , distintos o que ajuda na sua distinção.

Muitas das moléculas estudadas e usadas no nosso quotidiano contêm átomos de carbono, tornando-se assim muito importante a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono para caracterizar os compostos. O carbono é constituído por dois isótopos estáveis, o ^{12}C e o ^{13}C . Apesar do ^{12}C ser muito abundante na natureza ele não possui spin nuclear, só o carbono-13 o possui devido à presença de um neutrão não emparelhado [A4].

Nos espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS é possível estudar a dinâmica e a estrutura das cadeias poliméricas do material para além de observar se o componente orgânico permanece total ou parcialmente no gel [A4].

Condições Experimentais

Nos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos abordados, os núcleos estudados foram o ^{29}Si e o ^{13}C . Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si em estado sólido foram registados num espectrómetro Bruker III Avance 400. Os espectros de RMN MAS de ^{29}Si apresentados foram obtidos a 79,5MHz, com impulso de 45°, o tempo de espera entre pulsos foi de 60 s e a frequência de rotação da amostra de 5.0 kHz.

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C em estado sólido foram registados num espectrómetro Bruker III Avance 500, registados a 100,613 MHz, com impulso de 90°, o tempo de espera entre pulsos foi de 5s e a frequência de rotação de 9kHz. Os δ , são apresentados em ppm relativamente ao padrão TMS.

III- Difracção de raios-X

A difracção de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais.

Os raios-X são ondas electromagnéticas caracterizadas por elevadas energias, com comprimentos de onda mais pequenos (0,01-10nm) relativamente à luz visível. No espectro electromagnético, os raios-X encontram-se situados entre raio ultravioleta e os raios γ [A7,A8].

A partir da difracção de raios-X podemos obter a composição cristalina e a pureza da fase. Esta técnica é relativamente rápida e não destrutiva [A4, A7].

Os difractogramas de materiais cristalinos apresentam picos estreitos, nos materiais semicristalinos e cristalinos é possível determinar o tamanho médio do cristal.

Os difractogramas dos materiais amorfos por sua vez, exibem curvas largas e arredondadas ou arcos caso as regiões amorfas sejam parcialmente orientadas. A posição do máximo no difractograma destes materiais permite medir a distância média intermolecular.

Os raios-X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos electrões de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton do raios-X após colidir com os electrões muda a trajectória, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente [A7, A9].

Ao incidirmos raios-X com um determinado comprimento de onda numa amostra, conseguimos obter um diagrama com uma determinada intensidade de radiação difractada em

função do ângulo de incidência, obtendo-se através dos máximos de difracção, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos, características das substâncias [A7].

Condições Experimentais

Os difractogramas de raios-X (DRX) foram adquiridos à temperatura ambiente num difractómetro Philips X'Pert MPD utilizando uma radiação monocromática CuK_α ($\lambda=1,54180\text{\AA}$).

O registo deu-se entre 1° e 70° utilizando uma resolução de $0,05^\circ$ e uma velocidade de $0.3^\circ/\text{min}$. As amostras foram analisadas sob a forma de pós e sem tratamento térmico prévio.

IV- Análise térmica - análise termogravimétrica

A análise térmica permite determinar propriedades físicas e químicas quando sujeita a um programa de temperatura controlada. A análise térmica abrange uma série de técnicas:

1. Medição de curva de aquecimento,
2. Calorimetria dinâmica adiabática,
3. Análise diferencial térmica,
4. Calorimetria diferencial de varrimento,
5. Análise termogravimétrica,
6. Análise termomecânica e análise dinâmica termomecânica.

No estudo efectuado apenas se recorreu à técnica ATG que regista a variação da massa da amostra em função da temperatura. As alterações de massa do material derivam da ruptura e/ou formação de várias ligações físicas ou químicas a elevadas temperaturas que levam à formação de produtos voláteis. Esta técnica é influenciada por várias condições experimentais e depende das características da amostra como: atmosfera do forno, velocidade de aquecimento, tamanho da partícula, quantidade de amostra, condutividade térmica da amostra, capacidade de aquecimento e natureza da atmosfera em torno da amostra [A8, A11].

As curvas de ATG são registadas com a ajuda de uma termobalança (combinação de uma balança electrónica com um forno), um programador de temperatura e um termopar.

Colocamos a amostra suspensa num braço de uma balança, no forno, a alteração da massa da amostra é registada enquanto a amostra é mantida numa sequência de aquecimento programada ou temperatura fixa [A8].

Condições Experimentais

As análises termogravimétricas foram registadas entre 25 e 800°C numa termobalança Shimadzu TGA-50. As amostras foram aquecidas sob atmosfera de N₂ com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

V- Espectroscopia de absorção UV-VIS

O espectro de absorção de uma determinada substância baseia-se num conjunto de comprimentos de onda que são absorvidos pela substância quando incidimos uma radiação de espectro contínuo sobre a mesma. No espectro de absorção o átomo recebe energia do feixe de luz incidente e passa do estado de menor energia, estado fundamental, para um estado de energia superior, estado excitado, absorvendo a energia incidente [A4].

Quando se trata de soluções moleculares, observa-se uma banda de absorção e não raras vezes que moléculas em soluções possuem átomos em movimento uns em relação aos outros (vibrações moleculares), podendo apresentar orientações diferentes, tendo cada orientação uma interacção distinta com o solvente. Todos estes factores promovem um alargamento da banda, que pode não ser homogénea. Assim observamos na banda espectral não só transições electrónicas mas também as contribuições correspondentes a transições entre níveis rotacionais e vibracionais [A4].

O espectrofotómetro mede a intensidade de luz monocromática transmitida pela amostra. A relação entre a intensidade de luz transmitida e a intensidade de luz incidente é denominada por absorvância (*A*) que é obtida pela equação:

$$\log \frac{I_0}{I} = A \quad (6.1)$$

onde A é a absorvância, medida que representa a quantidade de luz a amostra absorve para um dado comprimento de onda.

Os picos no espectro representam os comprimentos de onda absorvidos pela amostra, os valores são relativos aos pontos em que a luz passa. Através do registo do λ onde ocorre a absorção e a intensidade de luz absorvida, os espectros de absorção representam uma medida directa da quantidade e tipo de moléculas.

Consideramos que o eixo Y na base $\log \frac{I_0}{I}$ encontra-se na base 10. Logo para que o eixo do Y seja expresso como coeficiente de absorção temos a seguinte equação:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\alpha x \rightarrow \alpha = \frac{I}{x} \quad (6.2)$$

Um espectro de absorção na região do ultravioleta e visível é obtido através de mudanças consecutivas de comprimentos de onda da luz incidente. O aparelho usado para fazer estas medições é designado por espectrofotómetro.

Existem dois tipos de espectrofotómetros: o espectrofotómetros de mono-feixe, geralmente de baixo custo, constituído por uma fonte de radiação que pode ser UV (lâmpada de hidrogénio ou deutério) ou Visível (lâmpada de tungsténio e halogénio), uma fenda, uma rede de difracção (dispersão de luz nos vários comprimentos de onda), o porta amostra, um detector (detectar a luz transmitida) e o computador (registra os valores medidos).

A absorvância é obtida medindo alternadamente a amostra e o solvente presente na solução que serve de referência [A4].

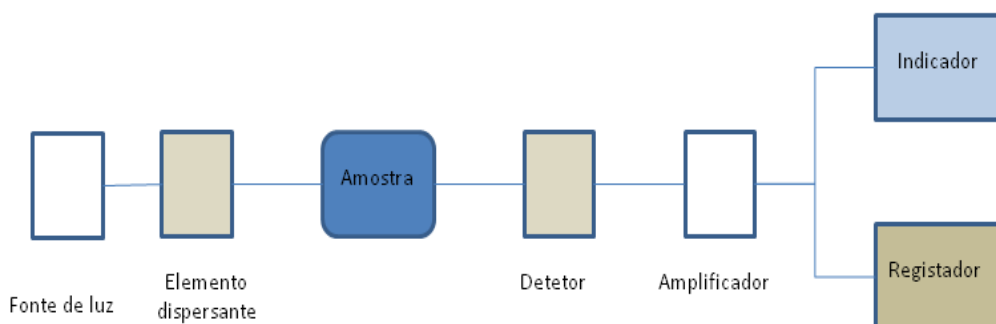


Figura 6.1. Esquema de funcionamento de espectrofotómetro de mono-feixe.

O espectrofotômetro de duplo-feixe, é constituído por uma fonte de radiação UV-VIS, monocromador (rede de difracção), separador de feixe (espelho que roda mediante a fonte de radiação necessária), dois porta-amostra para a amostra a analisar e para o solvente de referência, detector (fotomultiplicador), computador.

A absorvância é traduzida pela relação entre a intensidade de luz transmitida pela amostra e pelo solvente de referência [A4].

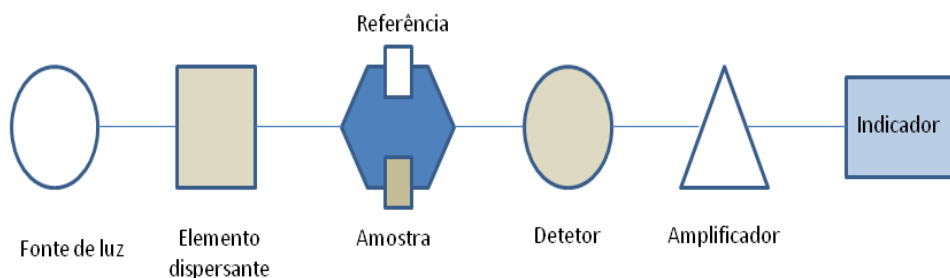


Figura 6.2. Esquema de funcionamento de espectrofotômetro de duplo-feixe.

Condições Experimentais

Os espectros de absorção na região UV-VIS foram registados num espectrómetro Jasco, modelo V-560, em modo de absorvância.

VI- Fotoluminescência

Muitos sistemas químicos podem ser excitados pela radiação electromagnética e reemitir no mesmo ou noutro comprimento de onda. Estes sistemas designam-se por fotoluminescentes. Estes sistemas podem ser fluorescentes ou fosforescentes. Na fluorescência a emissão cessa após a interrupção da incidência da radiação, tipicamente 10^{-7} - 10^{-9} s, na fosforescência a emissão prolonga-se por um período variável de tempo após cessar a radiação, tipicamente alguns milissegundos, segundos ou mesmo minutos. Podemos distinguir estes dois estados mediante a natureza dos estados electrónicos envolvidos. Na fluorescência a transição é entre dois modos com a mesma multiplicidade de spin (S_1 - S_0), a fosforescência a transição dá-se entre dois estados com diferentes multiplicidades (T_1 - S_0). A radiação emitida pode situar-se na zona do visível ou no ultra-violeta [A4, A13].

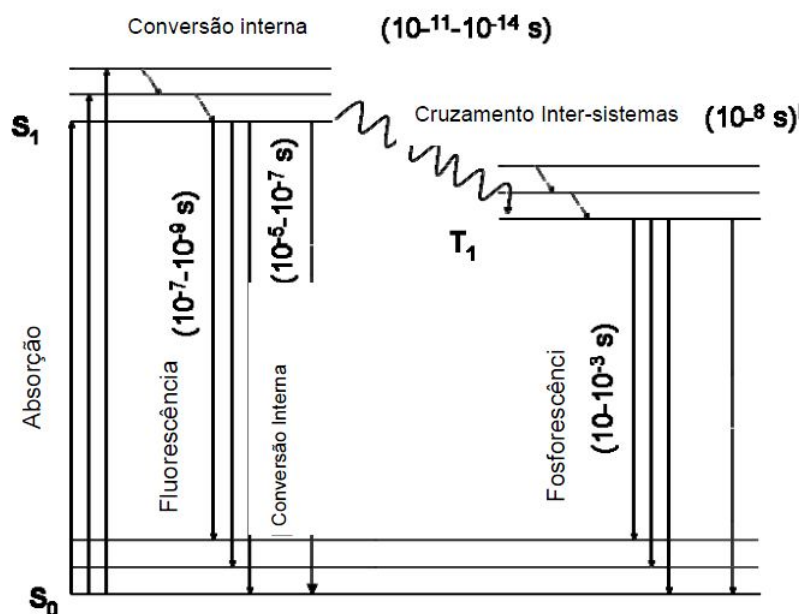


Figura 6.3. Sistemas Fotoluminescentes.

Para que um material luminescente emita luz é necessário que haja a absorção de uma determinada quantidade de energia.

A fotoluminescência requer a absorção de fótons com energia:

A interação da luz com as moléculas na região do visível (380-800nm) e no ultravioleta (200-380nm) é importante a nível químico uma vez que a energia da maioria das ligações químicas se encontra nesta região.

Se a energia dos fótons da radiação incidente é inferior à diferença de energia entre dois estados electrónicos, os fótons não são absorvidos e o material é transparente à energia [A4].

No entanto, para valores de energia superior, a absorção ocorre e observa-se uma transição dos electrões de valência entre dois níveis de energia. O excesso de energia é dissipado através de processos de vibração. Posteriormente os átomos excitados podem voltar aos níveis iniciais através de transições radiativas ou não radiativas [A4, A12, A14].

Condições Experimentais

Os espectros foram obtidos num intervalo de temperatura entre 12 e 300 K. A temperatura de 12 K é atingida usando um crióstato de ciclo fechado refrigerado a hélio, APD Cryogenics-HC2. A variação de temperatura é atingida através de uma resistência de aquecimento, colocada junta à ponta fria do crióstato. A temperatura é controlada, com precisão de 0,1 °C, por um controlador de temperatura APDE 3700 acoplado a um termopar. O interior

do crióstato é mantido sob vácuo (10^{-5} - 10^{-6} Torr), através de um sistema de vácuo que inclui uma bomba rotativa e uma bomba difusora, a fim de garantir um bom isolamento térmico do sistema.

As medidas de emissão e de excitação foram realizadas num espectrofluorímetro de excitação com um monocromador de emissão TRIAX 320 (Fluorolog-3, Jobin Yvon-Spex) acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, usando o modo de aquisição "front face". Todos os espectros de fotoluminescência foram corrigidos por resposta espectral óptica de detecção. Como fonte de excitação para as medidas no modo estacionário, emissão e excitação, é usada uma lâmpada de arco de Xenónio (450 W). Os espectros resolvidos no tempo e determinação dos tempos de vida a 12K foram realizados no equipamento acima descrito usando uma lâmpada pulsada Xe-Hg (pulso de 6 μ s). Os tempos de vida medidos à temperatura ambiente foram obtidos utilizando nano-Leds de emissão a 330 e 390 nm.

Para obter espectros de fotoluminescência é necessário recorrer a um equipamento especializado, constituído por [A13]:

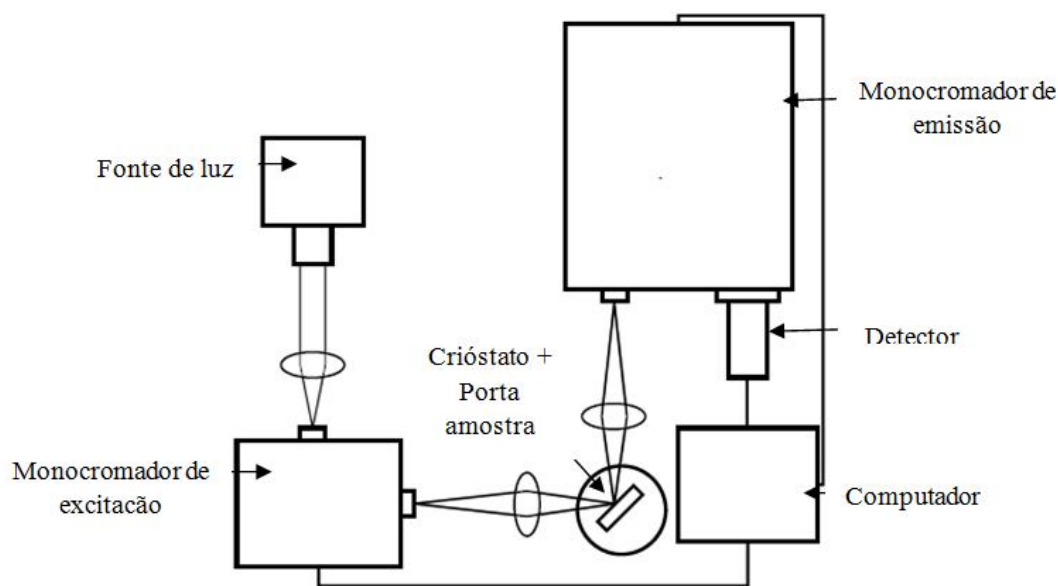


Figura 6.4. Esquema da montagem experimental utilizada para obter espectros de luminescência no modo estacionário na região do UV-VIS.

A radiação da fonte de luz passa através de um monocromador, antes de atingir a amostra, a radiação é emitida em todas as direcções e detectada a um ângulo de 90° em relação ao feixe incidente. A radiação emitida atinge o detector depois de passar por um monocromador que selecciona o pico da fluorescência. Posteriormente a informação obtida é registada [A12, A14, A15].

Fonte de luz:

A fonte de luz para promover a excitação deve ter uma intensidade razoável e deve emitir numa vasta gama de comprimentos de onda. As fontes de excitação podem ser lâmpadas ou lasers. Para obter espectros de emissão e excitação recorre-se a lâmpadas que apresentam um espectro de emissão mais alargado.

As lâmpadas vulgarmente usadas em luminescência como fontes de excitação são as de alta pressão de xénon. As lâmpadas de alta pressão de xénon utilizam um processo de descarga de corrente eléctrica. Este tipo de lâmpadas contém xénon dentro de um invólucro, a uma pressão que vai entre as 20 até 40 atmosferas, fornecem uma emissão contínua entre 240 e 600nm. O espectro da lâmpada de xénon de alta pressão apresenta um pico em torno dos 467nm, esta referência pode ser utilizada para verificar se o espectro de excitação se encontra devidamente calibrado. Estas ao longo do tempo apresentam pequenas mudanças no espectro da lâmpada devido a alterações na voltagem e ao tempo de utilização da mesma, o máximo do tempo de vida deste tipo de lâmpadas ronda as 2000 horas [A12-A15].



Figura 6.5. Representação de uma lâmpada de xénon de alta pressão.

Elementos dispersivos:

Os elementos dispersivos servem para gerar uma luz monocromática a partir da fonte de luz e para analisar a distribuição dos comprimentos de onda da luz emitida.

Os elementos dispersivos utilizados são os monocromadores e estes podem basear-se em redes de difracção ou prismas e interferómetros [A13].

Muitos dos instrumentos antigos utilizavam prismas nos monocromadores, actualmente recorre-se a redes de difracção, não só por motivos de eficiência óptica mas também devido aos custos. O monocromador utilizado para obtenção de resultados possui uma rede de difracção plana e configuração óptica de Czerny-Turner [A13].

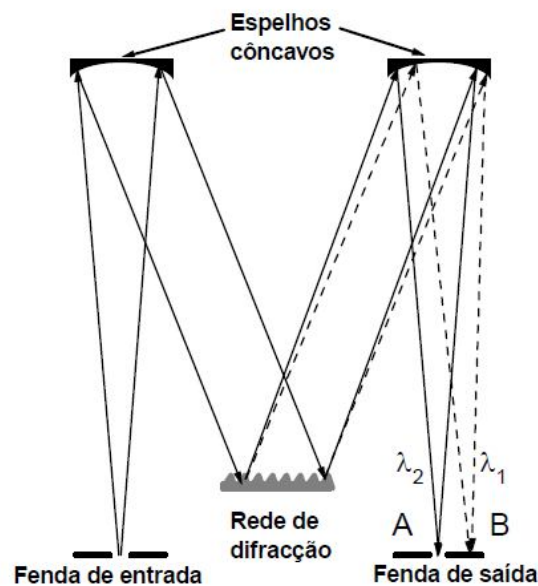


Figura 6.6. Representação da configuração de um monocromador de Czerny-Turner [A13].

Porta amostra:

A amostra normalmente é colocada numa cuvete de quartzo (material recomendado).

Quando a luz é emitida por uma molécula excitada, esta distribui-se igualmente em todas as direcções, para isso é necessário escolher uma geometria específica para a observação. Para amostras em solução, o melhor processo é o de 90° uma vez que evita problemas de dispersão de luz. Contudo quando falamos em amostras no estado sólido ou poucos transparentes, os ângulos ideais ficam compreendidos entre o 10° e os 30° [A13].

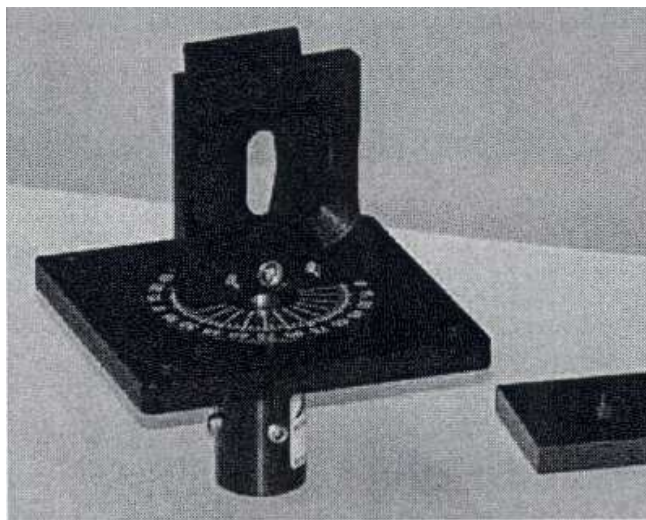


Figura 6.7. Porta amostra para amostras sólidas [A13].

Detectores:

A espectroscopia de luminescência depende muito da capacidade que os detectores possuem em captar sinais pouco intensos.

Na fotoluminescência recorre-se a detectores fotoelétricos: fotomultiplicadores ou células fotoelétricas. Ambos envolvem a conversão de luz numa corrente eléctrica, no entanto os fotomultiplicadores têm a vantagem de poderem ser utilizados na forma de corrente eléctrica ou em contagem de fótons, para além de possuírem elevada sensibilidade [A14, A15].

O tubo fotomultiplicador contém uma superfície fotoelétrica (fotocátodo), um eléctrodo de focagem, um multiplicador de electrões e um colector de electrões (ânodo).

A partir de 900nm os tubos fotomultiplicadores têm uma sensibilidade baixa, nesta região recorre-se a fotódiodos que são detectores fotovoltaicos [A12, A14].

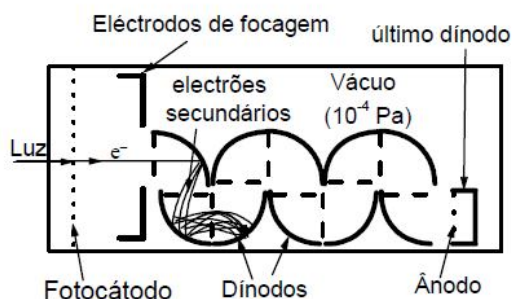


Figura 6.8. Representação de um tubo fotomultiplicador

Registador:

Os dados obtidos a partir do sistema de detecção são processados por um computador que regista a variação da intensidade em função do comprimento de onda e fornecer os resultados obtidos na forma gráfica ou numérica.

VII- Rendimento quântico

Para levar a cabo a análise do rendimento quântico foi necessário utilizar uma esfera integradora, uma caixa de quartzo e um software de aquisição.

A esfera integradora é um sistema radiométrico para caracterizar objectos emissores de luz, o seu interior dispõe de uma cobertura altamente reflectora de cor branca que permite que a luz emitida pela amostra a analisar seja reflectida e medida posteriormente. A esfera é constituída por um pequeno orifício por onde a luz da fonte entra, um detector, onde chega a luz proveniente da amostra depois que é reflectida nas paredes da esfera integradora.

Para se obter o valor do rendimento quântico de emissão, efectuou-se um espectro de emissão na zona onde a absorção da amostra é maior. O rendimento quântico, Φ , de emissão pode ser obtido pela expressão:

$$\Phi = \frac{n^{\circ} \text{ de fotões emitidos}}{n^{\circ} \text{ de fotões absorvidos}} = \frac{A_{\text{emissão}}}{A_{\text{padrão}} - A_{\text{amostra}}} \quad (6.3)$$

O número de fotões emitidos corresponde à área da curva de emissão da amostra ($A_{\text{emissão}}$) e o número de fotões absorvidos corresponde à diferença das áreas sob a curva da reflectância do padrão ($A_{\text{padrão}}$) e da amostra (A_{amostra}).

Para processos primários o rendimento quântico absoluto, Φ , apresenta valores entre 0 e 1; quanto maior for o valor, mais intensa será a fluorescência observada.

Podem ser escolhidos diferentes padrões brancos de reflectância com elevados coeficientes de reflectância ($r > 0,9$) tais como, brometo de potássio, óxido de magnésio e sulfatos de bário ou sódio.

Após o procedimento de calibração, o espectro de emissão e a reflectância difusa podem ser medidos relativamente a um certo comprimento de onda de excitação, de modo a aplicar a equação:

$$\Phi = \left(\frac{1 - R_{\text{phos}}}{1 - R_H} \right) \left(\frac{A_H}{A_{\text{phos}}} \right) \Phi_{\text{phos}} \quad (6.4)$$

onde R_{phos} , A_{phos} , Φ_{phos} são respectivamente a reflectância difusa, a área do espectro de emissão e o rendimento quântico do fósforo padrão para um determinado comprimento de onda de excitação.

Existem vários compostos que podem ser usados como fósforo padrão, dependendo das amostras, nomeadamente, o comprimento de onda de excitação, a cor e a lma da emissão. Os fósforos padrão devem ser excitados e devem emitir no mesmo intervalo espectral do material a

analisar. Os materiais padrão apresentam um rendimento quântico de 95% para um comprimento de onda de excitação por volta de 262nm. O erro ronda os 10%.

Condições Experimentais

O valor absoluto do rendimento quântico de emissão foi registado à temperatura ambiente, usando um rendimento quântico C9920 com um sistema de medição de Hamamatsu-02 e com uma lâmpada de Xénon de 150W acoplado a um monocromador com registo de comprimento de onda, uma esfera de integração com suporte de amostra e um analisador multicanal para detecção do sinal.

VIII- Coordenadas de cor

Na retina humana existem células fotossensíveis, os cones, responsáveis pela percepção de luz visível que resulta no fenómeno da cor. Os bastonetes permitem distinguir apenas os diferentes tons de cinzento a forma e os contornos dos objectos

Podemos diferenciar três tipos de cones na retina humana que abrangem: comprimentos de onda longos – cones vermelhos, comprimentos de onda médios – cones verdes e os de comprimento de onda curtos – cones azuis.

A calorimetria e a caracterização triparamétrica da cor têm por base as três leis de Grassman:

- a) Qualquer cor pode ser produzida pela combinação linear de três outras cores, como RGB, do inglês (Red, Green, Blue), considerando que nenhuma das três pode ser obtida pela combinação das outras duas cores.
- b) Uma mistura de duas cores pode ser obtida pela mistura conjunta de qualquer outras três cores a partir das quais seja possível obter as duas cores individualmente.
- c) A obtenção da cor não depende da luminância, no entanto esta lei falha para níveis de intensidade luminosa muito baixa onde os bastonetes é que passam a ter a percepção da luz.

Os sistemas mais utilizados para sistemas de coordenadas tricromáticas são RGB e o sistema definido pela Commission International de L'Éclairage (CIE).

As coordenadas de cor são normalmente calculadas usando o último sistema. Este procedimento baseia-se na resposta do olho humano à luz visível, onde cada cone apresenta diferentes sensibilidades, designadas por \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ , com valores máximos a 419, 531 e 558nm, respectivamente. A soma das diferentes funções de sensibilidade do cone é denominada por resposta fotónica e apresenta um máximo na região espectral do verde, em torno de 555nm.

Para que fosse possível padronizar um observador, a CIE definiu o observador padrão 2° (ângulo de visão correspondente à zona central do globo ocular), baseado na sensibilidade dos cones do olho humano. A CIE define três cores primárias X, Y e Z designadas por tritímulos e constituem as cores necessárias para produzir uma determinada cor. Em comparação com o sistema RGB a CIE apresenta a vantagem de as funções de correspondência de cor não poderem ser negativas.

As cores primárias X,Y e Z podem estar definidas mediante as equações:

$$\begin{cases} X = \int_i \bar{x}_i E_i d\lambda \\ Y = \int_i \bar{y}_i E_i d\lambda \\ Z = \int_i \bar{z}_i E_i d\lambda \end{cases} \quad (6.5)$$

onde E corresponde à intensidade do espectro de emissão e i representa o c.d.o da emissão. De modo a simplificar os cálculos, o espectro pode ser dividido em pequenos intervalos de c.d.o, $\Delta\lambda$, (normalmente $\Delta\lambda=5$ ou 10nm), podendo rescrever-se a equação anterior da seguinte forma:

$$\begin{cases} X = \sum_{\lambda=380}^{720} \bar{x}_\lambda E_\lambda d\lambda \\ Y = \sum_{\lambda=380}^{720} \bar{y}_\lambda E_\lambda d\lambda \\ Z = \sum_{\lambda=380}^{720} \bar{z}_\lambda E_\lambda d\lambda \end{cases} \quad (6.6)$$

De maneira a tornar a percepção da cor fácil, o sistema X, Y e Z é convertido num sistema de duas dimensões, através de uma transformação linear. Os tristímulos são transformados em coordenadas de cromaticidade (x,y), sendo construído um diagrama de

cromaticidade a duas dimensões. As duas coordenadas de cromaticidade (x,y) são relacionados com X, Y e Z pela equação:

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X + Y + Z} \\ y = \frac{Y}{X + Y + Z} \end{cases} \quad (6.7)$$

As coordenadas de cromaticidade (x,y) são representadas num diagrama de cor bidimensional, como o diagrama a seguir apresentado:

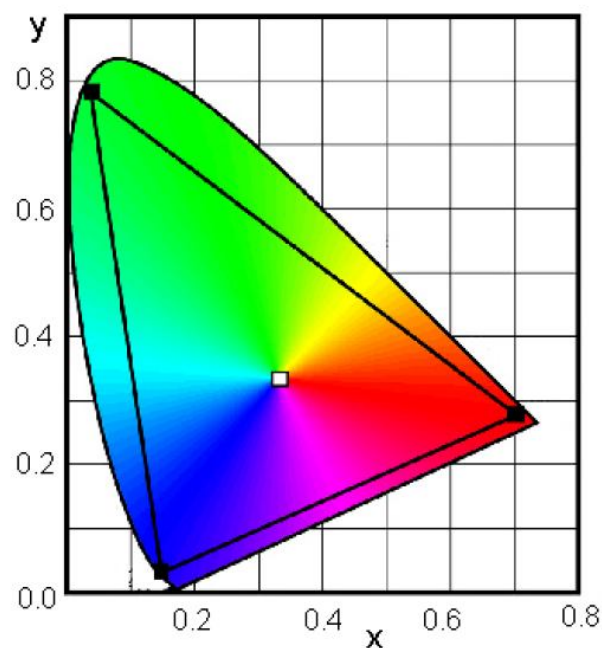


Figura 6.9. Diagrama de cor, definido pela CIE em 1931. Os vértices do triângulo, representam a cor da radiação de três lasers: He-Ne (633nm), Ar (514nm) e He-Cd (442nm).

O diagrama de cor tem as seguintes características:

- O centro do diagrama, $(x,y)=(0,33;0,33)$ que corresponde ao branco espectral e resulta da adição de quantidades iguais de cada cor primária, ou seja, $X=Y=Z$;
- A linha curva é formada por cores puras, desde o azul até ao vermelho, englobando toda a região de comprimentos de onda do visível. Esta curva define o locus espectral;
- O segmento de recta que une os extremos do locus espectral é designada por linha ou fronteira púrpura. As cores representadas sobre esta linha não são cores puras mas compostas pela mistura entre o azul e o vermelho.

A área delimitada pelo locus espectral e a linha púrpura, define o domínio de todas as cores visíveis. As cores primárias X, Y e Z não pertencem aos locus espectral, consequentemente não são cores reais. Este facto é uma consequência directa de postulado pela CIE que definiu que X, Y e Z seriam invariavelmente quantidades positivas. Desde modo, estes primários encontram-se fora do diagrama de cor, sendo cores imaginárias.

O sistema CIE permite-nos ainda definir duas características da cor: o tom e a pureza ou saturação. O tom de uma cor é caracterizado pelo comprimento de onda dominante. O comprimento de onda é determinado unindo o ponto C de coordenadas (x_c, y_c) relativo à cor em estudo com o ponto W representativo do centro do diagrama, cujas coordenadas são (x_w, y_w)=(0,33;0,33). Em seguida prolonga-se a linha que passa pelos dois pontos, C e W, até intersectar o diagrama. O ponto de intersecção corresponde ao comprimento de onda dominante, de coordenadas de cor (x_{dom}, y_{dom}).

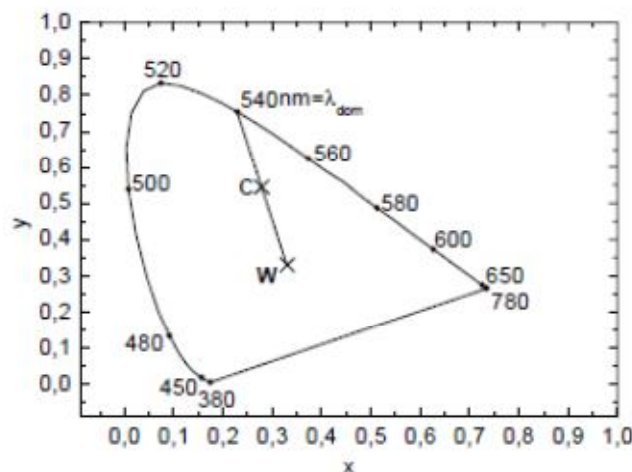


Figura 6.10. Diagrama de cor CIE-1931, onde se esquematiza o cálculo do comprimento de onda dominante.

A saturação de uma dada cor indica se esta se encontra próxima ou não do comprimento de onda dominante, ou seja, quanto mais próximo do limite do diagrama mais saturada será a cor em causa. A pureza da cor, p , é definida fotometricamente como a relação entre as quantidades de branco e da cor espectral pura que é necessário misturar para obter a cor desejada:

$$p = \frac{y_c - y_w}{y_{dom} - y_w} \text{ ou } p = \frac{x_c - x_w}{x_{dom} - x_w} \quad (6.8)$$

as expressões são equivalentes, no entanto, aplica-se a primeira expressão quando a linha que une os pontos C e W é próxima da horizontal, caso essa mesma linha seja próxima da vertical recorre-se à segunda expressão.

Referências

- [A1] Gishen M. e Holdstock M., "Preliminary evaluation of the performance of the Foss Winescan FT120 instrument for the simultaneous determination of several wine analyses", The Australian Wine Research Institute, Annual Technical Issue 2000.
- [A2] Chia, S. Ricketts. Basic techniques and Experiments in Infrared and FTIR Spectroscopy, 1984
- [A3] N. B. Coltup, L.H. Daly, S. E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, San Diego, 1990.
- [A4] Burrows Hugh; Pereira Maroette, "Química Síntese e estrutura", Escolar editora, Portugal, 2006.
- [A5] V.M.S Gil; C.F.G.C Geraldes, "Ressonância Magnética Nuclear Fundamentos, Métodos e Aplicações", 2ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2002.
- [A6] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3rd Ed. Wiley, New York, 1974.
- [A7] Bish, D.I.; Reynolds, R.C. Samples preparation for X-ray diffraction. In: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, Washington, 1989.
- [A8] B. H. Stuart, Polymer Analysis, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [A9] William L. Davidson, Physical Methods in Modern Chemical Analysis – X-Ray Diffraction Methods Applied to Powders and Metals, Academic Press, 1980.
- [A10] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, Taylor & Francis, Electron Microscopy and Analysis, London, 1988.
- [A11] E. A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Volume 1, 2nd Ed., Academic Press.
- [A12] A. Meijerink em Luminescence of Solids, editado por D. R. Vij (Plenum Press, New York, 1998).
- [A13] Horiba Jobin Yvon; Operation Manual Fluorolog -3 Spectrofluorometer.
- [A14] Maria Gonçalves; "Métodos instrumentais para análise de soluções", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
- [A15] Hobart H. Willard, Lynnel L. Merritt, Jr., John A. Dean, Frank A. Settle, Jr; "Instrumental Methods of Analysis", sixty edition.